



LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Chimie PSI

Cours
Méthodes
Exercices résolus

J. MESPLÈDE

Nouveau programme

 **Bréal**
L'ÉDITEUR DES PRÉPAS

Copyrighted material



LES NOUVEAUX
Précis
BRÉAL

Chimie

PSI

JACQUES MESPLÈDE

Professeur en classes préparatoires scientifiques

1, rue de Rome - 93561 Rosny-sous-Bois cedex

 **Bréal**
éditions

Copyrighted material

LES NOUVEAUX **Précis** B R É A L

Mathématiques 2^e année

- Algèbre et Géométrie PSI
- Analyse PSI

Physique 2^e année

- Mécanique des fluides PSI
- Électromagnétisme PC - PSI
- Optique MP - PC - PSI - PT
- Thermodynamique PC - PSI
- Électronique PSI
- Électrotechnique PSI
- Physique ondulatoire PC - PSI

Chimie 2^e année

- Chimie PSI

Exercices 2^e année

- Mathématiques PC - PSI

Édition : Julien Barret

Maquette : Sophie Martinet

Couverture : Sophie Martinet

Réalisation : MCP

© Bréal 2004

Toute reproduction même partielle interdite.

ISBN 2 7495 0418 X

Les Nouveaux Précis Bréal sont conçus pour apporter aux étudiants des classes préparatoires **une aide efficace dans leur travail**. Tout en conservant la rigueur des éditions précédentes, nous nous sommes efforcés d'aplanir au mieux toutes les difficultés inhérentes au discours scientifique. Strictement conforme au nouveau programme, cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants de deuxième année de la filière PSI.

Chaque chapitre (à l'exception des chapitres 5 et 11) est divisé en trois parties complémentaires.

- **Le Cours**, qui comprend les définitions et les explications essentielles pour une compréhension rapide et une mémorisation facile, accompagnées de nombreux exemples et applications permettant de mieux assimiler les notions abordées.
- **Les pages Méthodes**, qui contiennent deux rubriques indispensables pour progresser : *L'essentiel*, qui résume les principales notions introduites dans le chapitre, et la *Mise en œuvre* qui propose un ou plusieurs exercices classiques permettant d'acquérir les méthodes et les bons « réflexes » à avoir.
- **Les Exercices**, classés par niveaux de difficulté : 135 exercices sont ainsi proposés, tous corrigés, avec une solution détaillée enrichie d'astuces et de conseils (précédés des logos ✨ ou ▲). Certains de ces exercices sont accompagnés d'indications regroupées à la fin des énoncés : un petit déclic suffit parfois à éclairer une question obscure !

Il nous est apparu nécessaire d'accorder à ces deux parties, **Méthodes** et **Exercices**, une place importante équivalente à celle du **Cours**, tout au long de cet ouvrage. En effet, l'apprentissage ne peut être efficace qu'en combinant étroitement ces trois dimensions : comprendre, savoir faire et s'entraîner. S'il organise intelligemment son travail et qu'il respecte une discipline, l'étudiant pourra alors progresser dans toutes les matières en gérant au mieux son temps et ses efforts, principale condition de la réussite.

Ainsi, les étudiants de PSI disposeront, en chimie, d'un outil de travail complet, adapté au rythme soutenu de cette seconde année de préparation aux concours.

Nous espérons que ce Nouveau Précis les aidera à passer avec réussite leurs épreuves et nous répondrons volontiers à toute suggestion, remarque ou critique par e-mail à l'adresse infos@editions-breial.fr.

J. Mesplède



This One



HZ3S-2HY-CZKZ

Copyrighted material

Sommaire

PARTIE 1

THERMODYNAMIQUE

<u>Chapitre 1 ■ Enthalpie libre G et potentiel chimique</u>	<u>9</u>
<u>Chapitre 2 ■ Équilibres chimiques</u>	<u>37</u>
<u>Chapitre 3 ■ Déplacement des équilibres</u>	<u>81</u>
<u>Chapitre 4 ■ Thermodynamique de l'oxydoréduction</u>	<u>117</u>

PARTIE 2

ÉLECTROCHIMIE

Chapitre 5 ■ Courbes intensité-potentiel	153
---	------------

PARTIE 3

ÉLABORATION ET PROTECTION DES MÉTAUX

<u>Chapitre 6 ■ Diagrammes d'Ellingham : pyrométallurgie...</u>	<u>167</u>
<u>Chapitre 7 ■ Hydrométallurgie</u>	<u>201</u>
<u>Chapitre 8 ■ Phénomènes de corrosion</u>	<u>237</u>

PARTIE 4

MATÉRIAUX ORGANIQUES

<u>Chapitre 9 ■ Stéréochimie des molécules organiques</u>	<u>269</u>
<u>Chapitre 10 ■ Réactivité de la double liaison carbone-carbone</u>	<u>295</u>
<u>Chapitre 11 ■ Élaboration de matériaux organiques thermoplastiques</u>	<u>325</u>

ANNEXES

Annexe 1 ■ L'entropie molaire standard S_g^0	335
Annexe 2 ■ Enthalpie standard de formation, entropie standard et capacité calorifique molaire de quelques corps purs simples et composés	338
Annexe 3 ■ Classification périodique des éléments.....	344
Index	347

Partie 1

Thermodynamique

Plan de la partie 1

<u>Chapitre 1 : Enthalpie libre G et potentiel chimique</u>	<u>9</u>
<u>Chapitre 2 : Équilibres chimique</u>	<u>37</u>
<u>Chapitre 3 : Déplacement des équilibre</u>	<u>81</u>
<u>Chapitre 4 : Thermodynamique de l'oxydoréduction</u>	<u>117</u>

Enthalpie libre G et potentiel chimique

Introduction

Nous avons défini et utilisé en classe de PCSI (en cours de physique et de chimie), trois fonctions thermodynamiques d'état : l'énergie interne U , l'enthalpie H et l'entropie S . Ces trois fonctions d'état, extensives, permettent de caractériser un système, quelle que soit sa nature, qu'il soit ou non le siège d'une transformation physico-chimique.

Nous allons dans ce chapitre définir une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G .

L'influence de la composition du système sur la fonction G nous permettra d'introduire la notion de potentiel chimique dont nous préciserons les expressions pour les différents états du corps pur.

Plan du chapitre 1

A. La fonction G	10
1. Définition	10
2. Variations élémentaires de la fonction G	11
3. L'équation de Gibbs-Helmholtz	12
B. Le potentiel chimique μ_B	13
1. Définition	13
2. Influences de la pression et de la température sur μ_B	14
3. Expressions du potentiel chimique	16
C. Les états du corps pur	18
1. Le diagramme d'état du corps pur	18
2. Condition d'équilibre du corps pur	19
3. La relation de Clapeyron	19
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	22
Énoncés des exercices	26
Indications	28
Solutions des exercices	29

1. James Prescott Joule (1818-1889). Physicien anglais, il énonce la loi qui porte son nom sur le dégagement de chaleur dans une résistance, il interprète en 1851 la loi de Mariotte par la théorie cinétique des gaz et calcule la vitesse moyenne des molécules gazeuses.

2. William Thomson (lord Kelvin) : 1824-1907. Ses nombreux travaux en thermodynamique ont permis l'introduction de la température absolue : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$.

Suite aux notions de Thermodynamique abordées dans le cours de Physique de première année, nous présentons dans ce chapitre une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie libre G , le potentiel chimique d'un constituant B et les différentes expressions de ce potentiel chimique selon les différents états physiques de l'espèce B .

Notations utilisées en thermodynamique :

- Les grandeurs thermodynamiques extensives X associées à un système sont exprimées en joule¹ (J), à l'exception de l'entropie qui est exprimée en joule par kelvin² ($J \cdot K^{-1}$).

La variation $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$ s'exprime en **joule**.

- Nous avons relié les grandeurs thermodynamiques intensives caractérisant un système en réaction chimique à l'avancement ξ (en mole) de la réaction par la relation :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{p, T} \text{ en } J \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'unité joule par mole est une abréviation de joule par mole d'avancement.

Remarque : $\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}$ s'exprime en $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Par définition, l'avancement ξ de la réaction est :

$$n_B(\xi) = n_B(\xi = 0) + \nu_B(\xi).$$

$n_B(\xi = 0)$, $n_B(\xi)$: quantités de matière (en mol) de l'espèce B pour les avancements $\xi = 0$ et ξ ;

ν_B est le nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce B .

$\nu_B > 0 \Rightarrow B$ est un produit ; $\nu_B < 0 \Rightarrow B$ est un réactif.

A. La fonction G

Nous avons vu en classe de PCSI que la quantité $U + pV = H$, enthalpie, apparaissait naturellement lors des mesures calorimétriques à pression constante.

En ajoutant les variables température T et entropie S , on peut obtenir d'autres fonctions.

A.1. Définition

Définition 1

L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G , est définie par la relation :

$$G = H - TS$$

S	entropie ($J \cdot K^{-1}$)
T	température en kelvin (K)
G	enthalpie libre (J)
H	enthalpie (J)

U , H et G sont des grandeurs extensives qui s'expriment en joule (J).

Si un système (Σ) contient plusieurs sous-systèmes (α), (β), etc. (fig. 1),

alors :

$$G^{\Sigma} = G^{\alpha} + G^{\beta} + \dots ; \text{ de même : } \begin{cases} S^{\Sigma} = S^{\alpha} + S^{\beta} + \dots \\ H^{\Sigma} = H^{\alpha} + H^{\beta} + \dots \\ U^{\Sigma} = U^{\alpha} + U^{\beta} + \dots \end{cases}$$

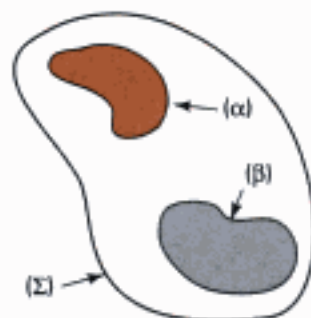


Fig. 1 – Schématisation d'un système et de sous-systèmes.

A.2. Variations élémentaires de la fonction G

1. **Système fermé** : il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, en revanche il peut y avoir des transferts thermiques et des échanges de travaux.

2. Dans un système fermé, $n_B^a = \text{cte}$ quel que soit B.

3. Nous distinguons dans l'écriture des infiniment petits, les grandeurs associées à une différentielle totale exacte et relatives à une fonction d'état du système :

$$dU, dH, dS, dG, dF$$

et celles qui ne sont pas relatives à des fonctions d'état :

$$\delta Q, \delta W.$$

A.2.1 – Étude d'un système fermé¹ de composition constante

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent des quantités de matières des différents constituants B. Comme la composition reste constante² : $dn_B^a = 0$.

La température du système est T, sa pression est p.

• La variation infinitésimale³ de l'énergie interne dU s'écrit $dU = \delta Q + \delta W$. S'il s'agit d'une **transformation réversible** $\delta Q = TdS$, si le travail mis en jeu n'est qu'un **travail de refoulement de l'atmosphère**, alors $\delta W = -p_e dV = -pdV$, le système étant en équilibre hydrostatique avec le milieu extérieur (pression p_e).

$$dU = TdS - pdV.$$

• Dans ce cas : $dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$.

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp.$$

• Application à la fonction G : $dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$.

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT.$$

Cette dernière équation montre que la variation infinitésimale de l'enthalpie libre G d'un système de volume V et d'entropie S dépend des variations des deux paramètres intensifs T et p qui caractérisent l'état du système dont la composition reste constante.

Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes (α , β et g par exemple) de compositions constantes (fig. 2), nous avons :

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^g ; dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^g = d(V^\alpha + V^\beta + V^g) ;$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^g ; dS = dS^\alpha + dS^\beta + dS^g = d(S^\alpha + S^\beta + S^g).$$

Chaque sous-système peut être une phase homogène, non miscible aux autres, le système Σ ($\Sigma = \alpha \cup \beta \cup g$) est soumis à la pression p et l'ensemble est à la température T.

On peut appliquer l'équation de variation de G à chaque phase ; c'est-à-dire : $dG^\alpha = V^\alpha dp - S^\alpha dT$, et de même pour les phases β et g.

• G étant une fonction d'état des deux paramètres p et T, dG est une différentielle totale exacte qui s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT.$$

Par identification : $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S.$

Cette formulation est valable pour n'importe quelle phase du système Σ , en particulier :

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p} \right)_T = V^\alpha ; \quad \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T} \right)_p = -S^\alpha.$$

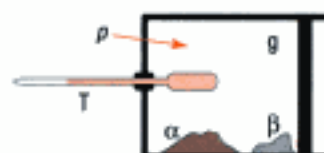


Fig. 2 – Le cylindre contient une phase gazeuse (g) et deux phases solides non miscibles (α) et (β). L'ensemble est à l'équilibre ou en évolution sous la pression p, à la température T.

1. Un système en réaction chimique peut être ouvert ou fermé, adiabatique ou non. Il peut contenir une ou plusieurs phases miscibles ou non, certaines pouvant être partiellement miscibles.

2. La dernière relation, relative à G, montre que pour un système maintenu à p et T constantes, la variation de l'enthalpie libre dG est conditionnée par une variation des quantités de matière dn_B .

3. Josiah Willard Gibbs (1839-1903) est un des premiers grands physiciens américains. Ses travaux ont porté essentiellement sur la thermodynamique, la mécanique statistique et la physico-chimie.

4. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894). Physicien et physiologiste allemand, véritable touche à tout de génie, il s'intéresse à la thermodynamique, à l'acoustique, à l'optique.

A.2.2 – Étude d'un système fermé en réaction chimique¹ ou siège d'une transformation physique

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent, comme dans le cas précédent, des quantités de matière n_B des différentes espèces B, mais en plus il est nécessaire de faire apparaître la variation dn_B de la quantité de matière de chaque espèce.

Propriété 1

Si une fonction d'état X dépend des paramètres u, v, n_A, n_B, \dots , alors :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_{v, n_B} du + \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_{u, n_B} dv + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{u, v, n_{A \neq B}} dn_B.$$

La dernière sommation est étendue à toutes les espèces B réagissantes.

D'où pour les fonctions d'état U, H, F et G² :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{A \neq B}} dn_B ;$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_{A \neq B}} dn_B ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p, T, n_{A \neq B}} dn_B.$$

Dans la suite du cours, nous utilisons essentiellement les deux paramètres intensifs (pression p et température T) car ce sont ceux que l'opérateur peut contrôler le plus facilement et par la même occasion fixer.

Lorsque le réacteur dans lequel s'effectue la réaction chimique est placé dans un thermostat maintenu à la **température constante T**, de telle manière que les transferts thermiques n'aient lieu qu'entre le réacteur et le thermostat, la **réaction est dite monotherme**.

Lorsque le système réactionnel est soumis à une **pression extérieure constante**, la **réaction est dite monobare**.

A.3. L'équation de Gibbs³-Helmholtz⁴

À partir de l'équation de définition de G : $G = H - TS$, nous obtenons :

$$H = G + TS ; \text{ or } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \text{ d'où : } H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Propriété 2

L'équation de Gibbs-Helmholtz permet si l'on connaît la variation de $H(T)$ à pression constante en fonction de la température d'en déduire $G(T)$ et réciproquement :

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$H = G - \left(\frac{\partial G}{\partial \ln T}\right)_p ; \quad H = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p ; \quad H = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p.$$

1. On peut employer ces quatre expressions avec :

- les grandeurs extensives : H, S, G ;
- leurs variations : $\Delta H, \Delta S, \Delta G$;
- les grandeurs intensives liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H, \Delta_r S, \Delta_r G$ (voir chapitre 2) ;
- les grandeurs standard liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ, \Delta_r G^\circ$ (voir chapitre 2).

Ces quatre expressions¹ de l'équation de Gibbs-Helmholtz sont aussi utilisables pour un sous-système α du système Σ :

$$H^\alpha = G^\alpha - T \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T} \right)_p ; \quad H^\alpha = G^\alpha - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial \ln T} \right)_p ;$$

$$H^\alpha = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^\alpha}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p ; \quad H^\alpha = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^\alpha}{T} \right)}{\partial T} \right]_p .$$

Application 1 Calculer ΔS à l'aide de $C_{p,m}$

a) Montrer comment la connaissance de l'expression de la capacité thermique molaire d'un gaz en fonction de la température permet d'accéder à la différence d'entropie $\Delta S = S(T_2, p^0) - S(T_1, p^0)$.

b) *Application numérique* : pour O_2 , $C_{p,m}^0 = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - \frac{3,76 \cdot 10^5}{T^2}$ en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Calculer $\Delta S = S(T_2 = 600 \text{ K}, p^0) - S(T_1 = 300 \text{ K}, p^0)$.

Solution

a) Il faut utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz : $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$.

En dérivant (à p constante) par rapport à la température, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p ;$$

or $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; soit : $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$;

d'où : $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$.

Par définition : $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$, d'où : $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$.

En intégrant entre deux températures T_1 et T_2 , on obtient la relation cherchée :

$$S(T_2, p) - S(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT .$$

b) *Application numérique* : le système étudié correspond à une mole de dioxygène gazeux pris dans l'état standard, d'où :

$$\Delta S = S(600, p^0) - S(300, p^0) = \int_{300}^{600} \left[\frac{31,46}{T} + 3,39 \cdot 10^{-3} - \frac{3,76 \cdot 10^5}{T^3} \right] dT = 21,26 \text{ J} \cdot K^{-1} .$$

B. Le potentiel chimique μ_B

B.1. Définition

À partir des expressions différentielles de U , H et G , nous pouvons écrire :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B ; \quad dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B .$$

D'où :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$$

Le potentiel chimique peut être défini par chacune de ces relations. Le calcul à partir de G est le plus utilisé car la dérivée est effectuée à T et p constantes. Pour effectuer ce calcul, il est cependant nécessaire de s'intéresser à la phase α qui contient le composé B :

$$\mu_B^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right)_{p, T, n_{A \neq B}^\alpha}$$

μ_B^α est une grandeur intensive et s'exprime en joule par mole ($J \cdot mol^{-1}$).

Définition 2

Le **potentiel chimique μ_B du constituant B** dans une phase déterminée est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B , grandeur intensive ($J \cdot mol^{-1}$)

G enthalpie libre du système (J)

n_B quantité de matière de l'espèce B (mol)

B.2. Influences de la pression et de la température sur le potentiel chimique μ_B

1. Ce résultat est généralisable à une phase contenant plusieurs composants.

Pour envisager ces influences, nous considérons un système composé d'une seule phase α .

L'enthalpie libre du système s'écrit¹ : $G^\alpha = \sum_B n_B^\alpha \mu_B^\alpha$.

B.2.1 – Influence de la température

À pression constante : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{dG^\alpha}{dn_B^\alpha} \right)$.

Soit, en inversant l'ordre des dérivations : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dT} = \frac{d}{dn_B^\alpha} \left(\frac{dG^\alpha}{dT} \right)$.

Or $\frac{dG^\alpha}{dT} = -S^\alpha$ avec S^α l'entropie de la phase α en $J \cdot K^{-1}$.

D'où : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dT} = -\frac{dS^\alpha}{dn_B^\alpha} = -S_B^\alpha$, entropie molaire partielle du composé B dans la phase α en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Propriété 3

Si B constitue seul la phase α : $\frac{d\mu_B}{dT} = -S_B^*$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($J \cdot mol^{-1}$)

S_B^* entropie molaire du corps B dans sa phase ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

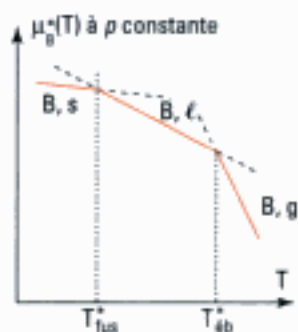


Fig. 3 – Influence de la température sur $\mu_B^*(T)$.

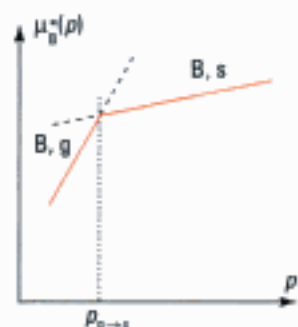


Fig. 4 – Influence de la pression sur μ_B^* à $T < T_{\text{point triple}}$.

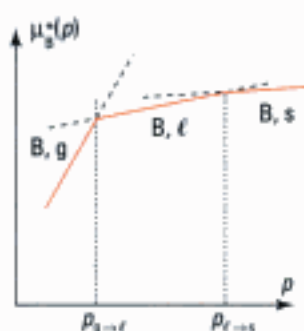


Fig. 5 – Influence de la pression sur μ_B^* à $T > T_{\text{point triple}}$.

1. Un corps pur est d'autant plus stable, à une température donnée, que son potentiel chimique est faible.

$T < T_{\text{fus}}^*$: état solide.

$T = T_{\text{fus}}^*$: solide \rightleftharpoons liquide.

$T_{\text{fus}}^* < T < T_{\text{éb}}^*$: état liquide.

$T = T_{\text{éb}}^*$: liquide \rightleftharpoons vapeur.

$T > T_{\text{éb}}^*$: état vapeur.

Par intégration de la relation de la propriété 3, on obtient :

$$\mu_B(T_2, p) - \mu_B(T_1, p) = - \int_{T_1}^{T_2} S_B^* dT.$$

B.2.2 – Influence de la pression

À température constante : $\frac{d\mu_B^*}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{dG^*}{dn_B^*} \right)$.

Soit, en inversant l'ordre des dérivations : $\frac{d\mu_B^*}{dp} = \frac{d}{dn_B^*} \left(\frac{dG^*}{dp} \right)$.

Or $\frac{dG^*}{dp} = V^*$ avec V^* le volume de la phase α en m^3 .

D'où : $\frac{d\mu_B^*}{dp} = \frac{dV^*}{dn_B^*} = V_B^*$, volume molaire partiel du composé B dans la phase α en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Propriété 4

Si B constitue seul la phase α : $\frac{d\mu_B^*}{dp} = V_B^*$

μ_B^* potentiel chimique de l'espèce B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_B^* volume molaire du corps B dans sa phase ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Par intégration de la relation de la propriété 4, on obtient :

$$\mu_B(T, p_2) - \mu_B(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V_B^* dp.$$

B.2.3 – Conséquence

On peut regrouper les deux résultats précédents sous la forme :

$$\mu_B(T, p) - \mu_B(T^0, p^0) = - \int_{T^0}^T S_B^* dT + \int_{p^0}^p V_B^* dp.$$

B.2.4 – Application au corps pur

• **Influence de T** : l'entropie molaire de B augmente dans l'ordre

$$S^*(B, s) < S^*(B, \ell) < S^*(B, g)^1.$$

Le potentiel chimique de B va donc être une **fonction décroissante de la température** (fig. 3). Il faut noter que le liquide peut persister à $T < T_{\text{fus}}$, il s'agit du phénomène de **surfusion**, en l'absence du solide.

• **Influence de p** : pour les phases condensées, cette **influence est très faible**, car les volumes molaires des liquides et des solides dépendent peu de la pression (fig. 4 et 5).

Propriété 5

Lorsque deux phases d'un corps pur coexistent, leurs potentiels chimiques sont égaux.

1. Nous ferons apparaître dans le chapitre 2 des expressions plus générales du potentiel chimique en utilisant la relation :

$\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln a_B$,
 a_B étant l'activité de l'espèce B dans sa phase et $\mu_B^0(T, p^0)$ un potentiel chimique de référence dépendant de l'état dans lequel on considère que B sert de référence.

2. Rappel des conditions standard :

Phase la plus stable de l'espèce sous la pression standard p^0 ,

quelle que soit la température :

$$p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}.$$

Il y a un état standard pour chaque température.

B.3. Expressions du potentiel chimique¹

Nous allons expliciter le potentiel chimique μ_B de l'espèce B selon son état physique en utilisant un potentiel chimique standard dont la définition dépend de l'état standard² de B.

B.3.1 – B est un gaz parfait

• **B est seul dans la phase gazeuse.**

Soit p la pression et T la température.

À température constante : $\frac{d\mu_B}{dp} = V_B^* = \frac{RT}{p}$.

On obtient donc l'équation différentielle : $d\mu_B = RT \frac{dp}{p}$.

Son intégration fournit la différence des potentiels chimiques :

$$\mu_B(T, p_2) - \mu_B(T, p_1) = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right).$$

L'état standard du gaz parfait correspond à l'état du gaz sous la pression standard $p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$, d'où :

Propriété 6

Si B est un gaz parfait :

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

μ_B^0 potentiel chimique standard de l'espèce B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T température en kelvin (K)

p pression de la phase gazeuse

p^0 pression standard³

3. p et p^0 sont de la même unité.

• **B appartient à un mélange gazeux.**

La **pression partielle de l'espèce B** est égale à p_B à la température T .

L'enthalpie libre G du mélange gazeux vaut : $G = \sum_B n_B \mu_B$;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V = \sum_B n_B \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T.$$

Pour l'espèce B : $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_B$, volume molaire partiel de B.

Or, un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait et le volume molaire partiel est égal au volume molaire : $V_B^* = \frac{V}{n_B}$.

D'où : $p_B V = n_B RT$; soit : $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p_B}$.

Dans l'intégration, seules les bornes de la pression vont changer entre p^0 et p_B :

Propriété 7

Si B est un gaz parfait à la pression partielle p_B :

$$\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right).$$

Si y_B est la fraction molaire de B dans le mélange gazeux, alors :

$$\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{y_B p}{p^0} \right).$$

p est la pression totale du mélange gazeux ; p^0 est la pression standard ;
 p et p^0 sont exprimées avec la même unité.

Application 2 État gazeux

Un ballon fermé de 1 L contient à la température de 300 K, 10^{-2} mole de monoxyde de carbone CO et $3 \cdot 10^{-2}$ mole de dioxyde de carbone CO_2 .

a) Calculer le potentiel chimique de chaque gaz.

b) Quelle est l'enthalpie libre de l'ensemble ?

Données : à 300 K sous p^0 , $\mu^0(\text{CO}) = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu^0(\text{CO}_2) = -458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

a) Pour pouvoir appliquer la formule $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right)$, il est nécessaire de calculer les pressions partielles de chaque gaz.

$$p_{\text{CO}} V = n_{\text{CO}} RT \Rightarrow p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V}.$$

$$\text{D'où : } p_{\text{CO}} = 10^{-2} \times \frac{8,314 \times 300}{10^{-3}} = 2,49 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0,249 \text{ bar} ;$$

$$p_{\text{CO}_2} = 3p_{\text{CO}} = 0,748 \text{ bar}.$$

$$\mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{CO}}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \right) = -169\,000 + 8,314 \times 300 \ln \left(\frac{0,249}{1} \right) ;$$

$$\mu_{\text{CO}} = -172,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right) = -458\,000 + 8,314 \times 300 \ln \left(\frac{0,748}{1} \right) ;$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = -458,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{b) Par définition : } G = \sum_B n_B \mu_B = n_{\text{CO}} \mu_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \mu_{\text{CO}_2}.$$

Application numérique :

$$G = 10^{-2} \times (-172,47) + 3 \cdot 10^{-2} \times (-458,72) = -15,5 \text{ kJ}.$$

B.3.2 – B appartient à une phase condensée liquide ou solide

• B est seul dans sa phase.

Il s'agit alors du corps pur B dans l'état standard à la température T.

$$\text{À T constante : } \mu_B(T, p) - \mu_B^*(T, p^0) = \int_p^{p^0} V_B^* dp.$$

Pour une phase condensée, le volume molaire est faible, par exemple pour l'eau liquide, $V_{\text{H}_2\text{O}}^* \approx 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, l'influence de la pression est donc faible.

Une variation de pression de 100 bar, soit 10^7 Pa , modifie le potentiel chimique de $10^7 \times 18 \cdot 10^{-6} = 180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur négligeable par rapport au potentiel chimique de l'eau pure $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* \approx -287\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K sous p^0 .

Propriété 8

Si B est un solide ou un liquide pur :

$$\mu_{\text{B}}(T) \approx \mu_{\text{B}}^*(T).$$

• **B appartient à un mélange idéal.**

Dans la solution liquide ou solide, la fraction molaire de B est :

$$x_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}}.$$

Par analogie avec le mélange idéal gazeux, on exprime le potentiel chimique de B dans une solution idéale solide ou liquide par la relation :

Propriété 9

Si B appartient à un **mélange idéal** avec x_{B} sa fraction molaire :

$$\mu_{\text{B}}(T, x_{\text{B}}) = \mu_{\text{B}}^*(T) + RT \ln x_{\text{B}}.$$

B.3.3 – B est un soluté dans une solution diluée

Dans ce cas l'état standard de B correspond à la solution de B à la molalité standard : $m^0 = 1 \text{ mol}$ de B par kg de solvant.

Propriété 10

Si B est un soluté ionique ou moléculaire en **solution aqueuse diluée** avec m_{B} sa molalité¹ :

$$\mu_{\text{B}}(T, m_{\text{B}}) = \mu_{\text{B}}^0(T) + RT \ln \left(\frac{m_{\text{B}}}{m^0} \right).$$

Pour ces solutions diluées, il existe un autre état standard correspondant à une concentration molaire de référence $c^0 = 1 \text{ mol}$ de B par litre de solution :

$$\mu_{\text{B}}(T, c_{\text{B}}) = \mu_{\text{B}}'^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_{\text{B}}}{c^0} \right).$$

C. Les états du corps pur

C.1. Le diagramme d'état du corps pur

Il correspond aux courbes de fusion (équilibre solide-liquide), de vaporisation (équilibre liquide-vapeur) et de sublimation (équilibre solide-vapeur) dans un diagramme comportant en abscisse la température T et en ordonnée la pression p.

Pour un corps pur quelconque (autre que l'eau)², un diagramme d'état a l'allure représentée figure 6.

1. La molalité m_{B} de l'espèce B dans une solution est la quantité de matière de B divisée par la masse de solvant S :

$$m_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{m_{\text{S}}}.$$

2. Dans le cas de l'eau, la pente de la courbe de fusion est négative, par suite de la plus faible masse volumique de l'eau solide par rapport à l'eau liquide.

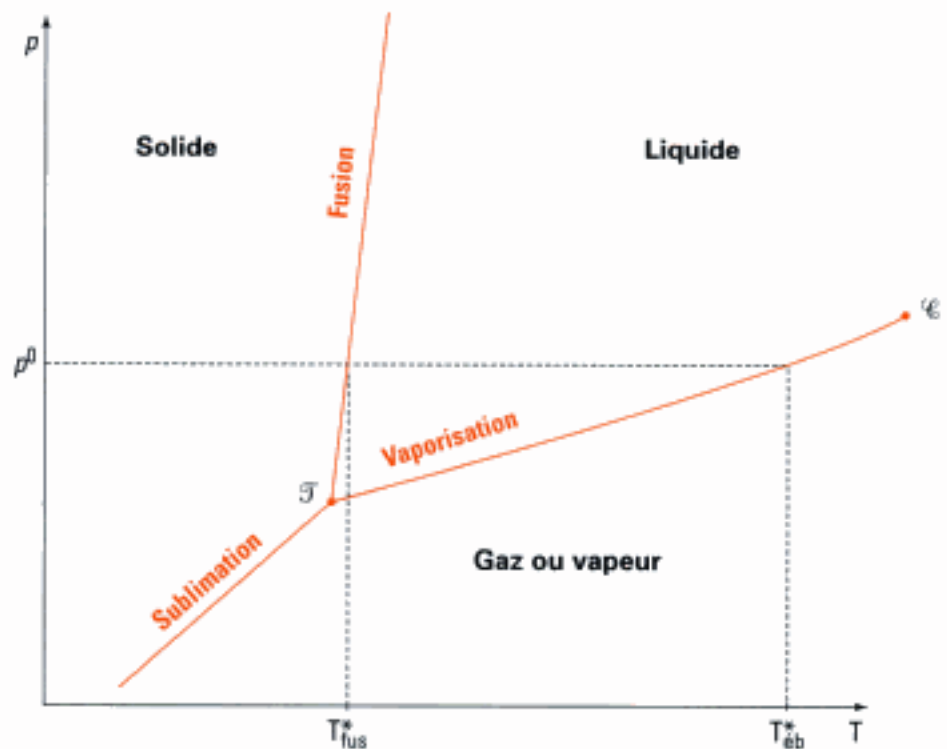


Fig. 6 – Diagramme $p = f(T)$ d'un corps pur.

T^* représente le point triple¹ où coexistent dans les conditions (p^0, T^*) les trois phases du corps pur.

T^* correspond au point critique² au-delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état liquide et l'état vapeur.

T^* et T^* représentent les températures respectives de fusion et d'ébullition (vaporisation) du corps pur sous la pression standard $p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$.

C.2. Condition d'équilibre du corps pur

Propriété 11

Lorsqu'un corps pur est en équilibre à la température T et à la pression p dans deux phases différentes, alors son potentiel chimique est le même dans chaque phase.

Par exemple lors d'un équilibre de fusion :

$$B, \text{ solide} = B, \text{ liquide}, \text{ on a : } \mu(B, s) = \mu(B, \ell).$$

De même pour un équilibre de vaporisation :

$$B, \text{ liquide} = B, \text{ gaz}, \text{ on a : } \mu(B, \ell) = \mu(B, g).$$

Lorsque le corps pur est présent sous trois phases dans les conditions expérimentales du point triple, alors :

$$\text{sous } p^0, T^* : \mu(B, s) = \mu(B, \ell) = \mu(B, g).$$

C.3. La relation de Clapeyron³

Il est possible de relier en un point donné (p, T) d'une courbe du diagramme d'état, la pente $\frac{dp}{dT}$ et le transfert thermique associé au changement d'état.

1. Pour le dioxyde de carbone :

$$T^* = 216,55 \text{ K} ; p^* = 5,1 \text{ bar}.$$

Pour l'eau :

$$T^* = 273,16 \text{ K} ;$$

$$p^* = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}.$$

2. Pour le dioxyde de carbone :

$$T^* = 304,2 \text{ K} ; p^* = 218,3 \text{ bar}.$$

Pour l'eau : $T^* = 647,3 \text{ K} ;$

$$p^* = 218,3 \text{ bar}.$$

3. Émile Clapeyron (1799-1864).

Ingénieur et physicien français considéré comme l'un des fondateurs de la thermodynamique.

Exemples :

équilibre $S = V$: $\Delta_{\text{sub}}H$, enthalpie de sublimation ;

équilibre $S = L$: $\Delta_{\text{fus}}H$, enthalpie de fusion ;

équilibre $L = V$: $\Delta_{\text{vap}}H$, enthalpie de vaporisation.

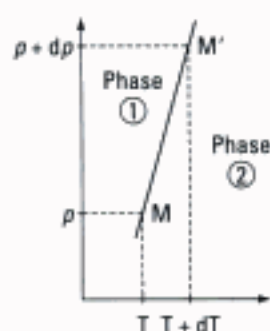


Fig. 7 – Détermination de la pente d'une courbe de changement d'état dans le diagramme (p, T) d'un corps pur.

Dans le diagramme (p, T) envisageons deux points très voisins $M(T, p)$ et $M'(T + dT, p + dp)$ (fig. 7).

Le potentiel chimique μ_B est l'enthalpie libre molaire du corps pur B, donc

$$\mu_B = \frac{G_B}{n}, \text{ de même : } d\mu_B = V_m dp - S_m dT.$$

V_m : volume molaire du corps pur B ;

S_m : entropie molaire du corps pur B.

En M : $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$.

En M' : $\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp)$.

En faisant la différence de ces deux égalités, on obtient : $d\mu_1 = d\mu_2$.

$$\text{Or : } d\mu_1 = V_{m1} dp - S_{m1} dT$$

$$d\mu_2 = V_{m2} dp - S_{m2} dT ;$$

$$\text{d'où : } V_{m1} dp - S_{m1} dT = V_{m2} dp - S_{m2} dT.$$

$$\text{Soit : } dp(V_{m2} - V_{m1}) = dT(S_{m2} - S_{m1})$$

$V_{m2} - V_{m1}$ représente la différence des volumes molaires des deux phases 1 et 2 ;

$S_{m2} - S_{m1}$ correspond à la différence des entropies molaires des deux

$$\text{phases : } S_{m2} - S_{m1} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T}.$$

D'où la **relation de Clapeyron**¹ :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}.$$

¹ La relation de Clapeyron n'est pas une connaissance exigible aux concours.

Propriété 12

La relation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

ΔH enthalpie molaire de changement d'état du corps pur B de la phase 1 à la phase 2 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_m volume molaire du corps pur B ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

p pression (Pa)

T température (K)

Cette relation donne la pente de la courbe de changement d'état en fonction de la température, de l'enthalpie molaire de changement d'état et de la différence des volumes molaires des deux phases envisagées.

Application 3 Pente de la courbe de fusion de l'eau

- a) Déterminer la pente de la courbe de fusion de l'eau au voisinage de 273 K, 1 bar.
b) Sous quelle pression, la glace fond-elle à $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Données :

$$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6\,010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Masses volumiques : } \rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ; \rho_{\text{glace}} = 0,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

$$\text{Masse molaire de l'eau : } M = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Solution

- a) Il faut utiliser la relation de Clapeyron appliquée au changement d'état :



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{T(V_{\text{m, eau}} - V_{\text{m, glace}})}.$$

$$\text{Le volume molaire est } V_{\text{m}} = \frac{M}{\rho}.$$

Application numérique :

$$V_{\text{m, eau}} = \frac{18,02 \cdot 10^{-3} \text{ (kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{1\,000 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})} = 18,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$V_{\text{m, glace}} = \frac{18,02 \cdot 10^{-3} \text{ (kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{920 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})} = 19,60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Au voisinage de 273 K :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{6\,010}{273(18,06 - 19,60) \cdot 10^{-6}}$$

$$\frac{dp}{dT} = -1,43 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \approx -143 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- b) Pour une variation de température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, on peut assimiler $\frac{dp}{dT}$ et $\frac{\Delta p}{\Delta T}$.
D'où $\Delta P = 143 \text{ bar}$ si $\Delta T = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La glace fond à $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une pression de 144 bar.

L'essentiel

✓ La fonction d'état G

- Nous avons défini une nouvelle fonction thermodynamique d'état, l'**enthalpie libre de Gibbs** : $G = H - TS$.
- **Expression différentielle de G** pour un système fermé de composition variable :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}} dn_B.$$

À cette relation on associe les dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

avec V le volume du système étudié, d'entropie S.

- L'**équation de Gibbs-Helmholtz** relie H, G, T et $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = G - \left(\frac{\partial G}{\partial \ln T} \right)_p = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p.$$

Ces équations sont utilisables avec :

$$G, H, S ; \Delta G, \Delta H, \Delta S ; \Delta_r G, \Delta_r H, \Delta_r S ; \Delta_r G^0, \Delta_r H^0, \Delta_r S^0.$$

✓ Le potentiel chimique

- Le **potentiel chimique** μ_B d'une espèce chimique B est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}.$$

Il s'agit d'une grandeur molaire partielle, comme le volume molaire partiel V_B :

$$G = \sum_B n_B \mu_B ; V = \sum_B n_B V_B.$$

- Expressions du potentiel chimique μ_B de l'espèce B :

– Si B est un **gaz** à la pression p_B : $\mu_B(T, p) = \mu^0(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right)$.

– Si B appartient à une **solution liquide ou solide** à la fraction molaire x_B :

$$\mu_B(T) = \mu^*(T) + RT \ln x_B.$$

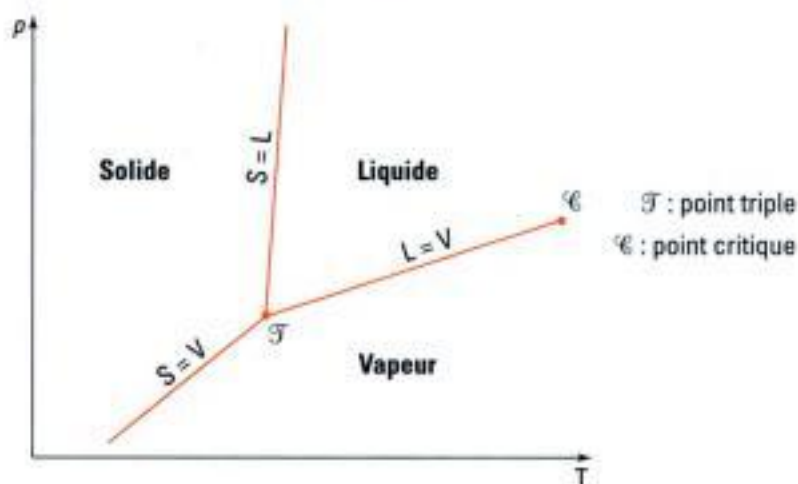
– Si B est dans une **solution diluée** à la concentration c_B :

$$\mu_B(T) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_B}{c^0} \right).$$

Lorsqu'une espèce est présente dans deux phases différentes, son potentiel chimique est le **même** quelle que soit la phase.

✓ Diagramme d'état du corps pur

- Pour un corps pur quelconque, un diagramme d'état $p = f(T)$ a l'allure suivante :



équilibre $S = L$: courbe de fusion ;
 équilibre $S = V$: courbe de sublimation ;
 équilibre $L = V$: courbe de vaporisation.

- Chaque changement de phase met en jeu un transfert thermique mesuré par l'**enthalpie de changement d'état** :

équilibre $S = L$: $\Delta_{\text{fus}} H$, enthalpie de fusion ;
 équilibre $S = V$: $\Delta_{\text{sub}} H$, enthalpie de sublimation ;
 équilibre $L = V$: $\Delta_{\text{vap}} H$, enthalpie de vaporisation.

- Équation de Clapeyron relative au changement d'état d'un corps pur, sous deux phases 1 et 2 :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m,2} - V_{m,1})}$$

Mise en oeuvre

Méthode

Comment bien utiliser la notion de potentiel chimique ?

→ Savoir faire

- ❶ Reconnaître l'état physique du composé B que l'on étudie et préciser l'état standard de référence correspondant.
 - Pour les corps purs solides ou liquides, l'état standard correspond au corps pur correspondant.
 - Pour les solutions solides (alliages) ou liquides (liquides totalement miscibles), l'état standard reste celui du corps pur.
 - Pour les gaz (seuls ou dans un mélange), l'état de référence correspond au gaz supposé idéal sous $p^0 = 1 \text{ bar}$.
- ❷ Lorsque deux corps purs sont en équilibre dans deux phases différentes, il faut écrire l'égalité des deux potentiels chimiques : $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$, puis développer les deux termes de l'égalité.

→ Application

a) Le naphtalène solide $C_{10}H_8$, produit anti-mites, se sublime à température ambiante.

Quels sont les états de référence à considérer dans cette transformation ?

Quelle est la pression de sublimation du naphtalène à 20°C connaissant

$$\mu^*(C_{10}H_8, s) = 27,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \mu^0(C_{10}H_8, g) = 27,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ?$$

b) Le méthanol CH_3OH est un liquide à température ambiante.

Quels sont les états de référence à considérer lorsque le méthanol se vaporise à température ambiante ?

Quelle est la pression de vapeur saturante du méthanol à 20°C connaissant

$$\mu^*(CH_3OH, \ell) = -276,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \mu^0(CH_3OH, g) = -268,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ?$$

Solution

a) Étude du naphtalène.

- ❶ Le naphtalène solide est l'état standard à considérer à la température de 293 K .

Le naphtalène gazeux considéré comme un gaz parfait sous la pression standard de 1 bar constitue l'état de référence de la phase gazeuse à 293 K .

- ❷ Lorsque l'équilibre de sublimation est atteint, les potentiels chimiques du naphtalène dans la phase solide et dans la phase gazeuse sont identiques :

$$\mu(C_{10}H_8, s, T) = \mu(C_{10}H_8, g, T, p_{\text{sub}}^*)$$

Pour le solide, $\mu(s)$ se réduit à $\mu^*(s)$.

Pour le gaz, sous la pression de sublimation p_{sub}^* , il faut écrire : $\mu(g) = \mu^0(g) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{sub}}^*}{p^0} \right)$.

$$\text{D'où : } \mu^*(C_{10}H_8, s, T) = \mu^0(C_{10}H_8, g, T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{sub}}^*}{p^0} \right)$$

Application numérique :

$$27\,950 = 27\,870 + 8,314 \times 293 \times \ln \left(\frac{p_{\text{sub}}^*}{1} \right), \text{ d'où } p_{\text{sub}}^* = 1,033 \text{ bar}.$$



L'unité S.I. de la pression est le pascal (Pa) mais le bar reste très utilisé (1 bar = 10^5 Pa).

Dans le cas du calcul du potentiel chimique d'espèces gazeuses il faut mettre les pressions connues sous la même unité.

b) Étude du méthanol.

- ❶ Le méthanol liquide est l'état standard à considérer à 293 K.

Le méthanol gazeux considéré comme un gaz parfait sous la pression standard de 1 bar est l'état de référence de la phase gazeuse à 293 K.

- ❷ Lorsque l'équilibre de vaporisation est atteint, les potentiels chimiques du méthanol sont les mêmes dans les deux phases :

$$\mu(\text{CH}_3\text{OH}, \ell, T) = \mu(\text{CH}_3\text{OH}, g, T, p_{\text{sat}}^*).$$

Pour le liquide : $\mu(\ell) = \mu^*(\ell)$.

Pour le gaz : $\mu(g) = \mu^0(g) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}^*}{p^0} \right)$, p_{sat}^* étant la pression de vapeur saturante du méthanol gazeux en présence de méthanol liquide.

$$\text{D'où : } \mu^*(\text{CH}_3\text{OH}, \ell, T) = \mu^0(\text{CH}_3\text{OH}, g, T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}^*}{p^0} \right).$$

Application numérique :

$$-276\,800 = -268\,800 + 8,314 \times 293 \times \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}^*}{1} \right), \text{ d'où } p_{\text{sat}}^* = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ bar}.$$

Exercices

Vrai ou faux ?

Ex. 1 Au sujet de l'eau

On se propose de comparer les potentiels chimiques de l'eau solide $\mu_S(T)$ et de l'eau liquide $\mu_L(T)$ aux trois températures : 0°C , $+1^\circ\text{C}$ et -1°C sous la pression de 1,013 bar.

- a) Tous les potentiels chimiques sont égaux aux 3 températures tant que les 2 constituants sont présents.
- b) À 0°C : $\mu_S(0) = \mu_L(0)$, on ne peut rien conclure aux deux autres températures.
- c) $\mu_S(-1) < \mu_L(-1)$; $\mu_S(0) = \mu_L(0)$; $\mu_S(+1) > \mu_L(+1)$.
- d) $\mu_S(-1) > \mu_L(-1)$; $\mu_S(0) = \mu_L(0)$; $\mu_S(+1) < \mu_L(+1)$.
- e) $\mu_S(-1) > \mu_S(0) > \mu_S(+1)$; $\mu_L(-1) > \mu_L(0) > \mu_L(+1)$.

Ex. 2 Mélange de gaz

On mélange, à T et p constantes, des volumes égaux V de gaz différents A_1 (n mole) et A_2 (n mole), le système étant isolé. La variation d'entropie ΔS entre l'état initial et l'état final vaut :

- a) $2nR$; b) $-2nR$; c) 0 ; d) $2nR \ln 2$;
- e) ne peut pas être calculée.

Ex. 3 Grandeur constante

Dans la transformation décrite dans l'exercice 2, parmi les grandeurs ΔU , ΔH et ΔG , lesquelles sont nulles ?

- a) Elles sont toutes nulles.
- b) $\Delta U = 0$; ΔH et ΔG non nuls.
- c) $\Delta U = \Delta H = 0$; ΔG non nul.
- d) Aucune n'est nulle.
- e) $\Delta G = 0$; ΔH et ΔU non nuls.

Niveau 1

Fonctions thermodynamiques d'état

Ex. 4 Extensivité de G

G est définie par la relation : $G = \sum_B n_B \mu_B$.

- a) Quelles sont les unités utilisées dans cette égalité ?

- b) Retrouver l'expression :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B$$

à partir de la relation précédente.

- c) Retrouver les conditions d'application de la relation de Gibbs-Duhem.

Ex. 5 Entropie du gaz parfait

Exprimer l'entropie du gaz parfait $S(p, T)$ en fonction des deux variables p et T et de grandeurs caractéristiques du gaz parfait.

Application numérique :

Calculer $S(p_2, T_2) - S(p_1, T_1)$ pour 2 moles de dioxygène sachant que :

$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $T_1 = 300 \text{ K}$; $T_2 = 500 \text{ K}$; $p_1 = 1 \text{ bar}$; $p_2 = 2 \text{ bar}$.

Ex. 6 Surfusion de l'eau

Des gouttelettes d'eau (ℓ) peuvent être maintenues à l'état liquide à des températures voisines de -40°C . Ces gouttelettes sont instables et par suite d'un phénomène de nucléation tendent à se transformer en glace (s). Envisageons 1 gramme d'eau (ℓ) à -40°C dans une enceinte thermiquement isolée, soumise à la pression atmosphérique p^0 : cette eau se transforme spontanément en glace.

Calculer :

- a) la température finale de la goutte ;
- b) la variation d'entropie de la goutte.

Données :

$$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{H}_2\text{O}, s) = 6\,008 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}, s) = 38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Utilisations du potentiel chimique

Ex. 7 Étude d'une solution « diluée idéale »

On considère une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1). En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

- a) Du potentiel chimique $\mu_{2,c}$ du soluté en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,c,m}^0$, défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.

b) Du potentiel chimique $\mu_{2,x}$ du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires.

c) Du potentiel chimique $\mu_{1,x}$ du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ_1^0 défini par référence au corps pur liquide.

d) Application au diiode : sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25 °C vaut :

$$s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode, $\mu_{2,c,\infty}^0$ et $\mu_{2,x,\infty}^0$. On pose :

$$\mu^0(\text{I}_2, \text{solide}) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ex. 8 Équilibre de partage du diiode entre deux solvants

On réalise, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

• La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à :

$$c_{\text{I}_2, \text{org}} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On obtient ainsi :

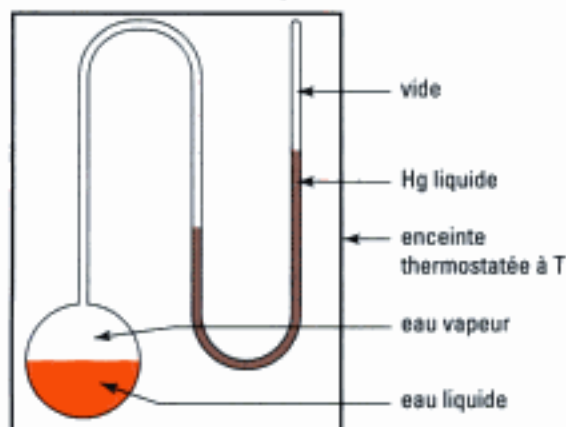
$$c_{\text{I}_2, \text{aq}} = 8,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{\text{I}_2, c, \infty}^0$.

Donnée : $\mu_{\text{I}_2, c, \infty}^0 = 16,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Centrale – Supélec)

Ex. 9 Pression de vapeur saturante de l'eau



On peut mesurer avec précision, la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température.

À 373,15 K : $p_{\text{H}_2\text{O}} = 101\,325 \text{ Pa}$.

La valeur à 25 °C peut être déduite de la donnée des potentiels chimiques de l'eau sous ces deux états :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(298,15 \text{ K}) = -237,178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(298,15 \text{ K}) = -228,589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Déduire de ces données $p_{\text{H}_2\text{O}}$ à 298,15 K.

Ex. 10 Déterminations de grandeurs caractéristiques

1) Solubilité du diiode solide en solution aqueuse

a) Quels sont les deux états de référence à considérer ?

b) On donne :

$$\mu^*(\text{I}_2, \text{s}) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\mu^0(\text{I}_2, \text{aq}) = +16,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En déduire la solubilité du diiode en solution aqueuse saturée à 25 °C.

2) Pression de vapeur du dibrome

Vous avez déjà remarqué les lourdes vapeurs de dibrome qui s'échappent du flacon lorsque vous ouvrez, sous la hotte, un flacon de dibrome liquide.

a) Quels sont les deux états de référence à envisager ?

b) On donne :

$$\mu^*(\text{Br}_2, \ell) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\mu^0(\text{Br}_2, \text{g}, p^0) = +3\,138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En déduire p_{Br_2} à 25 °C.

Ex. 11 La transformation : $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$

Les masses volumiques du fer α et du fer γ valent respectivement 7,571 et 7,633 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à leur température de transformation (910 °C sous 1 bar).

L'enthalpie de changement d'état $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$ vaut 900 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 910 °C et 1 665 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 827 °C.

a) Exprimer $\Delta_{\text{tr}}H$ comme une fonction affine de T dans le domaine de température envisagé.

b) En supposant que $V_\alpha - V_\gamma$ reste constant, calculer la pression pour laquelle les deux formes du fer coexistent à 827 °C.

Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Niveau 2

Ex. 12 Au sujet du benzène

Les pressions de vapeur au-dessus du benzène solide et liquide sont regroupées dans le tableau suivant.

T/K	260,93	269,26	278,68	305,37	333,15	349,82
p/bar	0,0127	0,0242	0,0478	0,175	0,522	0,911

Le point triple du benzène est à 278,68 K.

Calculer :

a) l'enthalpie de vaporisation du benzène ;

b) l'enthalpie de sublimation du benzène ;

c) la température d'ébullition du benzène sous 1 bar.

On supposera que la vapeur de benzène se comporte comme un gaz parfait et que

$$V_{m, \text{gaz}} \gg V_{m, \text{liquide}} \text{ ou } V_{m, \text{solide}}.$$

Ex. 13 Étude de la vapeur de zinc

La pression de vapeur du zinc au-dessus du zinc liquide est donnée par la relation ci-après.

$$\ln p = -\frac{15\,375}{T} - 1,274 \ln T + 22,055$$

avec p en bar et T en kelvin.

En déduire l'enthalpie de vaporisation molaire à 1 000 K.

Indications

Ex. 1

Il faut partir de l'idée que l'eau solide et l'eau liquide ne sont en équilibre stable sous la pression de 1,013 bar qu'à la température de 0 °C.

Ex. 2 Ex. 3

Rappel de la loi de Joule pour un gaz parfait : U et H ne dépendent que de T .

Ex. 4

μ_B dépend de p et de T : exprimer $d\mu_B$.

Ex. 5

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$; utiliser le critère de Cauchy à la différentielle dG pour évaluer $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$.

Ex. 6

Faire un bilan enthalpique : l'eau liquide à -40 °C donne l'eau liquide à 0 °C et une partie de cette eau se transforme en glace à 0 °C.

L'entropie de fusion $\Delta_{\text{fus}} S$ est donnée par la rela-

$$\text{tion } \Delta_{\text{fus}} S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}}.$$

La variation d'enthalpie totale est nulle.

Pour l'entropie, il faut calculer l'entropie de chaque transformation et ensuite sommer.

Ex. 9

Exprimer les potentiels chimiques de l'eau liquide pure, puis celui de la vapeur, les égaux : on en déduit $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Ex. 13

Utiliser la relation de Clapeyron ; négliger $V_{m, \text{liquide}}$ devant $V_{m, \text{gaz}}$; intégrer entre la pression $p^0(T_{\text{éb}}^*)$ et $p(T)$.

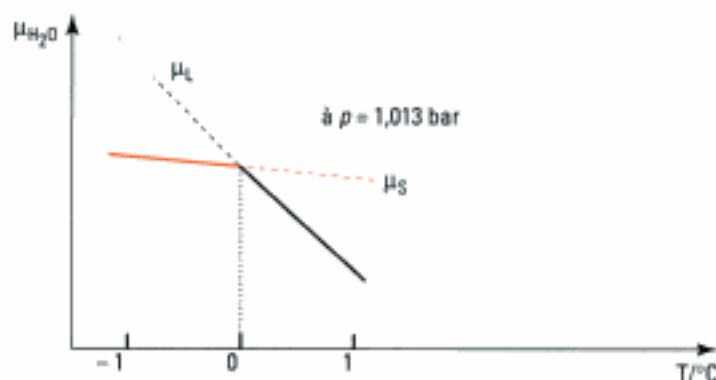
On pose $\Delta H = A + BT$; A et B constantes.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

- a) **Faux** : sous $p = 1,013 \text{ bar}$, deux phases ne sont simultanément présentes qu'à 0°C .
- b) **Faux** : la première partie de la réponse est exacte, mais on sait qu'aux autres températures, le potentiel chimique de l'eau solide est inférieur à celui de l'eau liquide pour $T < 0^\circ\text{C}$ et supérieur à celui de l'eau liquide pour $T > 0^\circ\text{C}$.



- c) **Vrai** : voir schéma précédent.
- d) **Faux** : voir schéma.
- e) **Vrai** : voir schéma.

Bonnes réponses : c) et e).

Exercice 2

Toutes les réponses étant différentes, une seule est exacte.

Avant mélange : $G_1 = n \left[\mu_1^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \right] + n \left[\mu_2^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \right].$

☞ Après mélange, la pression du mélange reste égale à p , mais la pression partielle de chaque gaz devient $\frac{p}{2}$:

$$p_A(V+V) = nRT \text{ et } p_B(V+V) = nRT, \text{ d'où } p_A = p_B; \text{ or } p = p_A + p_B, \text{ d'où } p_A = p_B = \frac{p}{2}.$$

On a donc : $G_2 = n \left[\mu_1^0 + RT \ln \left(\frac{p}{2p^0} \right) \right] + n \left[\mu_2^0 + RT \ln \left(\frac{p}{2p^0} \right) \right].$

$$\Delta_{\text{mél}} G = G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{1}{2} + nRT \ln \frac{1}{2} = -2nRT \ln 2 < 0.$$

$$\Delta_{\text{mél}} S = - \frac{d\Delta_{\text{mél}} G}{dT} = 2nR \ln 2 > 0.$$

Bonne réponse : d).

Exercice 3

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température absolue T , or au cours du mélange celle-ci n'a pas changé donc U et H restent constantes avec comme conséquence : $\Delta U = \Delta H = 0$.

En revanche ΔG est négatif.

Bonne réponse : c).

Exercices de niveau 1

Exercice 4

- a) $G = \sum_B n_B \mu_B$ avec n_B : quantité de matière en mole ;

μ_B : potentiel chimique en joule par mole ($J \cdot mol^{-1}$).

G s'exprime en joule (J).

- b) Différentions G : $dG = \sum_B n_B d\mu_B + \sum_B \mu_B dn_B$.

Or le potentiel chimique d'un corps pur est une fonction de la température et de la pression $\mu_B(T, p)$:

$$d\mu_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp \text{ avec } \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p = -S_B \text{ et } \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_B.$$

S_B : entropie molaire partielle de l'espèce B .

V_B : volume molaire partiel de l'espèce B .

$$\text{D'où : } dG = \sum_B \mu_B dn_B + \sum_B n_B (-S_B dT + V_B dp)$$

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B + \sum_B (-n_B S_B) dT + \sum_B (n_B V_B) dp.$$

Par définition des grandeurs molaires partielles :

S : entropie du système (d'enthalpie libre G), $S = \sum_B n_B S_B$;

V : volume du système, $V = \sum_B n_B V_B$.

$$\text{D'où : } dG = V dp - S dT + \sum_B \mu_B dn_B.$$

- c) Égalons les deux expressions de dG :

$$V dp - S dT + \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \mu_B dn_B + \sum_B n_B d\mu_B.$$

Soit $V dp - S dT = \sum_B n_B d\mu_B$: relation de Gibbs-Duhem.

Exercice 5

L'entropie S est une fonction thermodynamique d'état. La différentielle de la fonction $S(T, p)$ s'écrit :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp.$$

Nous avons établi dans l'application 1 du cours que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Pour évaluer $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$, nous utilisons le critère de Cauchy appliqué à la différentielle totale de G :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \text{ donc : } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

En considérant le dioxygène comme un gaz parfait obéissant à la loi des gaz parfaits $pV = nRT$, on obtient, à p constante :

$$p dV = nR dT, \text{ d'où : } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{nR}{p}.$$

$$\text{D'où : } dS = \frac{C_p}{T} dT - nR \frac{dp}{p} \text{ avec } C_p = nC_{p,m}.$$

En intégrant cette relation entre les deux pressions p_1 et p_2 et les deux températures T_1 et T_2 :

$$S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT - nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}.$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} & S(\text{O}_2, \text{g}, 500 \text{ K}, 2 \text{ bar}) - S(\text{O}_2, \text{g}, 300 \text{ K}, 1 \text{ bar}) \\ &= 2 \int_{300}^{500} \left(\frac{31,46}{T} + 3,39 \cdot 10^{-3} \right) dT - 2 \times 8,314 \int_1^2 \frac{dp}{p} \\ &= +21,97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 6

a) Il faut envisager deux transformations :

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ g d'eau } (\ell) \text{ à } -40^\circ \text{C} & \rightarrow 1 \text{ g d'eau } (\ell) \text{ à } 0^\circ \text{C} \quad (\Delta H_1) \\ m \text{ g d'eau } (\ell) \text{ à } 0^\circ \text{C} & \rightarrow 1 \text{ g d'eau } (\text{s}) \text{ à } 0^\circ \text{C} \quad (\Delta H_2) \end{array}$$



L'enceinte étant thermiquement isolée, la transformation est adiabatique : $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$.

$$\Delta H_1 = C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) \times \frac{1}{18} \times (0 - (-40)) = 168,9 \text{ J};$$

$$\Delta H_2 = \frac{m}{18} \times [-\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{s})] = -333,8m \text{ J};$$

$$\text{d'où : } m = 0,5 \text{ g}.$$

À la fin de la surfusion, il y a coexistence de 0,5 g de glace et de 0,5 g d'eau : la température est donc de 0°C .

$$\text{b) } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_{p,m}^0 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{m}{18} \times \frac{-\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{s})}{T_2}$$

$$\text{avec } T_2 = 0 + 273 = 273 \text{ K et } T_1 = -40 + 273 = 233 \text{ K}.$$

$$\Delta S = \frac{1}{18} \times 76 \times \ln\left(\frac{273}{233}\right) - \frac{0,5}{18} \times \frac{6\,008}{273} = 0,057 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Une transformation spontanée se traduit par une augmentation de l'entropie du système.

Exercice 7

- a) Premier état de référence : le soluté en solution infiniment dilué, dans l'échelle des concentrations molaires.

$$\mu_{2,c} = \mu_{2,c,\infty}^0 + RT \ln \left(\frac{c_2}{c^0} \right) \quad \text{avec} \quad c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- b) Deuxième état de référence : le soluté en solution infiniment dilué, dans l'échelle des fractions molaires.

$$\mu_{2,x} = \mu_{2,x,\infty}^0 + RT \ln x_2.$$

- c) Pour le solvant, en prenant comme état de référence le corps pur liquide, on obtient, dans l'échelle des fractions molaires :

$$\mu_{1,x} = \mu_1^0 + RT \ln x_1.$$

- d) Pour le diiode solide : $\mu(I_2, s) = \mu^0(I_2, s) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour le diiode en solution aqueuse : $s = c_2 = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'où à l'équilibre entre le diiode solide et la solution aqueuse saturée :

$$\mu(I_2, s) = \mu(I_2, \text{en solution}), \text{ soit } 0 = \mu_{2,c,\infty}^0 + RT \ln \left(\frac{c_2}{c^0} \right).$$

Application numérique :

$$\mu_{2,c,\infty}^0 = -RT \ln \left(\frac{c_2}{c^0} \right) = -8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{1} \right) = +16,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Par définition de la fraction molaire : $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$.

$n_1 = 55,5$ moles d'eau dans 1 litre.

$n_2 = c_2 V = 1,36 \cdot 10^{-3} \times 1 = 1,36 \cdot 10^{-3}$ mole de diiode.

D'où $x_2 = \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{55,5} = 2,45 \cdot 10^{-5}$.

Or $0 = \mu_{2,x,\infty}^0 + RT \ln x_2$, d'où :

$$\begin{aligned} \text{Application numérique : } \mu_{2,x,\infty}^0 &= -RT \ln x_2 = -8,314 \times 298 \times \ln (2,45 \cdot 10^{-5}) \\ &= +26,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



Le potentiel chimique de référence dépend de l'expression de la quantité du soluté dans la solution diluée idéale.

Exercice 8



Le diiode est en équilibre entre les deux phases liquides non miscibles, son potentiel chimique est donc le même dans les deux phases : $\mu(I_2, aq) = \mu(I_2, org)$.

Dans l'échelle des concentrations molaires :

$$\mu_{I_2, aq}^0 + RT \ln \left(\frac{c_{I_2, aq}}{c^0} \right) = \mu_{I_2, org}^0 + RT \ln \left(\frac{c_{I_2, org}}{c^0} \right).$$

$$\mu_{I_2, aq}^0 = \mu_{I_2, c, \infty}^0 = 16,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'où :

$$\mu_{I_2, org}^0 = \mu_{I_2, c, \infty}^0 = \mu_{I_2, aq}^0 + RT \ln \left(\frac{c_{I_2, aq}}{c_{I_2, org}} \right)$$

$$\mu_{I_2, c, \infty}^0 = 16\,350 + 8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{8,49 \cdot 10^{-4}}{7,40 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\mu_{I_2, c, \infty}^0 = +5\,280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



Le potentiel chimique de référence dépend de la nature du solvant.

Exercice 9



L'eau liquide à la température T et l'eau vapeur à la température T sous la pression p_{H_2O} sont en équilibre dans le ballon. Donc leurs potentiels chimiques sont égaux.

Pour l'eau liquide, seule dans sa phase : $\mu_L = \mu_L^*$.

Pour l'eau vapeur, considérée comme un gaz parfait sous la pression p_{H_2O} :

$$\mu_V = \mu_V^0 + RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p^0} \right).$$

D'où, à la température T : $\mu_L = \mu_V \Rightarrow \mu_L^* = \mu_V^0 + RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p^0} \right).$

$$p_{H_2O} = p^0 \exp \left(\frac{\mu_L^* - \mu_V^0}{RT} \right).$$

Application numérique : $\mu_L^* - \mu_V^0 = -8\,589 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'où : $p_{H_2O} = p^0 \exp \left(\frac{-8\,589}{8,314 \times 298,15} \right) = 3,127 \cdot 10^{-2} p^0.$

Or $p^0 = 1 \text{ bar}$ donc $p_{H_2O} = 3,127 \cdot 10^{-2} \text{ bar},$

ou $p^0 = \frac{10^5 \times 760}{101\,325} = 750 \text{ mm de Hg}$ donc $p_{H_2O} = 23,45 \text{ mm de Hg}.$

Exercice 10

1)



solution aqueuse saturée en diiode

cristaux de diiode

a) Pour l'état solide, l'état de référence est le corps pur solide : le diiode.

Pour la solution, l'état de référence est une solution hypothétique de concentration $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se comportant comme une solution idéale.

Pour I_2 solide : $\mu = \mu_S^*$.

Pour I_2 en solution aqueuse : $\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{c_{I_2}}{c^0} \right).$

- b) Si le système est à l'équilibre, le potentiel chimique du corps pur diiode est le même dans les deux phases.

$$\mu_S^* = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{c_{I_2}}{c^0} \right) \Rightarrow c_{I_2} = c^0 \exp \left(\frac{\mu_S^* - \mu^0}{RT} \right).$$

Application numérique : dans une solution saturée en diiode,

$$c_{I_2} = c^0 \exp \left(\frac{-16\,430}{8,314 \times 298,15} \right) = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2)



vapeurs de dibrome sous la pression de vapeur saturante p_{Br_2} et de l'air
dibrome liquide

- a) Pour le corps pur dibrome, l'état de référence correspond au liquide qui est un état standard sous p^0 .

Pour les vapeurs de dibrome, l'état de référence serait le gaz parfait Br_2 sous la pression standard $p^0 = 1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$.

- b) Le dibrome est présent dans les deux phases donc son potentiel chimique est le même dans les deux phases : $\mu(Br_2, \ell, T) = \mu(Br_2, g, T, p_{Br_2})$.

D'où :

$$\mu_L^* = \mu_V^0 + RT \ln \left(\frac{p_{Br_2}}{p^0} \right) \Rightarrow p_{Br_2} = p^0 \exp \left(\frac{\mu_L^* - \mu_V^0}{RT} \right).$$

Application numérique : $p_{Br_2} = p^0 \exp \left(\frac{-3\,138}{8,314 \times 298,15} \right) = 0,282 \text{ bar}$.

Exercice 11

La phase (1) correspond au fer α ; la phase (2) correspond au fer γ .

- a) $\Delta_{tr}H_{\alpha \rightarrow \gamma} = A + BT$.

À 1 100 K (827 °C), $\Delta_{tr}H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 1\,665 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À 1 183 K (910 °C), $\Delta_{tr}H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'où :

$$\begin{cases} 1\,665 = A + 1\,100B \\ 900 = A + 1\,183B \end{cases} \Rightarrow \Delta_{tr}H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 11\,803 - 9,217T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- b) Le volume molaire et la masse volumique sont liés par la relation $V = \frac{M}{\rho}$.

D'où : $\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma} = M_{Fe} \times \left(\frac{1}{\rho_\gamma} - \frac{1}{\rho_\alpha} \right) = 55,85 \cdot 10^{-3} \times \left(\frac{1}{7\,633} - \frac{1}{7\,571} \right).$

$$\Delta V_{\alpha \rightarrow \gamma} = -6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En utilisant la relation de Clapeyron, on obtient :

$$dp = \frac{11\,803 - 9,217T}{-6 \cdot 10^{-8}T} dT.$$

En intégrant entre $\begin{cases} p^0 = 10^5 \text{ Pa et } p \\ T = 1\,183 \text{ K et } T = 1\,100 \text{ K} \end{cases}$

$$\int_{10^5}^p dp = -1,97 \cdot 10^{11} \int_1^{100} \frac{dT}{T} + 1,536 \cdot 10^8 \int_1^{100} dT.$$

D'où : $p = 1,5816 \cdot 10^9 \text{ Pa}$, soit 15 815 bar.

Exercices de niveau 2

Exercice 12

a) Soit l'équilibre physique de changement d'état :

benzène(liquide) = benzène(vapeur).

La relation de Clapeyron fournit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(V_{\text{m, gaz}} - V_{\text{m, liquide}})}.$$

Négligeons le volume molaire du liquide devant celui de la vapeur : $V_{\text{m, gaz}} = \frac{RT}{p}$, on obtient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot p}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Intégrons cette relation entre $p_{\mathcal{J}} = 0,0478 \text{ bar}$, $T_{\mathcal{J}} = 278,68 \text{ K}$, et le point courant p , T , ($T > 278,68 \text{ K}$).

Forme intégrée : $\ln\left(\frac{p_{\text{sat}}}{p_{\mathcal{J}}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_{\mathcal{J}}} - \frac{1}{T}\right)$;

D'où : $\ln p_{\text{sat}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln p_{\mathcal{J}} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_{\mathcal{J}}}$.

$\ln p$ est donc une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}$.

$\frac{10^3}{T}$	3,588	3,275	3,002	2,859
$\ln p_{\text{sat}}$	-3,041	-1,743	-0,650	-0,093

Une analyse de régression linéaire fournit : $\ln p_{\text{sat}} = -\frac{4,046 \cdot 10^3}{T} + 11,49$.

$-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} = -4,046 \cdot 10^3$ (coefficient de corrélation $r = 0,99992$) ;

d'où : $\Delta_{\text{vap}}H = +33,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) On peut reprendre le même calcul avec la sublimation ($T < 278,68 \text{ K}$) :

$$\ln p_{\text{sub}} = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln p_{\mathcal{J}} + \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT_{\mathcal{J}}},$$

$10^3/T$	3,832	3,714
$\ln p_{\text{sub}}$	-4,366	-3,721

D'où :
$$\ln p_{\text{sub}} = -\frac{5\,466}{T} + 16,58.$$

$\ln p_{\text{sub}}$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-5\,466 = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}$;

d'où :
$$\Delta_{\text{sub}}H = +45,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) Si $p_{\text{sat}} = 1 \text{ bar}$, alors $T = T_{\text{éb}}^*$ (benzène, liquide).

D'où :
$$0 = -\frac{4\,046}{T_{\text{éb}}^*} + 11,49, \text{ soit } T_{\text{éb}}^* = 352,1 \text{ K}.$$

Exercice 13

Nous pouvons utiliser la relation de Clapeyron sous la forme $\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$ avec

$\Delta_{\text{vap}}H = A + BT$; d'où :

$$\frac{dp}{p} = \frac{A}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} + \frac{B}{R} \cdot \frac{dT}{T}.$$

On peut intégrer cette relation entre le point courant p et T et $p = p^0 = 1 \text{ bar}$ avec $T = T_{\text{éb}}^*(\text{Zn}, \ell)$, soit :

$$\ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{éb}}^*} - \frac{1}{T} \right) + \frac{B}{R} (\ln T - \ln T_{\text{éb}}^*)$$

d'où :
$$\ln p = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T + \frac{A}{RT_{\text{éb}}^*} - \frac{B}{R} \ln T_{\text{éb}}^*.$$

En identifiant les coefficients avec la relation expérimentale, on obtient :

$-\frac{A}{R} = -15\,375$, d'où $A = 127\,827 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\frac{B}{R} = -1,274$, d'où $B = -10,59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Soit :
$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{Zn}, \ell) = 127\,827 - 10,59T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

À $1\,000 \text{ K}$:
$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{Zn}, \ell) = 117\,237 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Équilibres chimiques

Introduction

La thermodynamique nous permet d'appréhender les propriétés physiques du corps pur sous ses différentes phases. On peut ensuite calculer les grandeurs thermodynamiques standard associées à une réaction chimique. Mais nous ne pouvons nous décider pour l'instant sur le sens d'évolution spontanée d'un système en réaction chimique.

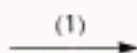
Le but de ce chapitre est double : il doit nous permettre de prévoir le sens d'évolution d'un système en réaction chimique et d'étudier l'état d'équilibre lorsque celui-ci est atteint.

Plan du chapitre 2

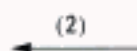
A. Grandeurs de réaction	38
1. Grandeurs thermodynamiques standard liées à la réaction chimique	38
2. Variation des grandeurs thermodynamiques standard avec la température ..	40
B. Équilibres chimiques	41
1. Sens de l'évolution d'un système en réaction chimique	41
2. La relation de Guldberg et Waage :	
la constante thermodynamique d'équilibre $K^0(T)$	46
3. Les différents types d'équilibres chimiques	49
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	53
Énoncés des exercices	58
Indications	62
Solutions des exercices	63

A. Grandeurs de réaction

1. La notation utilisant un signe « égal » (=) sera utilisée de manière générale. On parlera aussi de réaction dans le sens direct ou sens 1 :



et de réaction dans le sens inverse ou sens 2 :



2. Les nombres stœchiométriques ν_R et ν_P sont algébrisés :
 $\nu_R < 0$ et $\nu_P > 0$.

3. Dans une réaction chimique, il est nécessaire de préciser l'état physique des réactifs et des produits :

(s) : solide ;

(l) : liquide ;

(g) : gaz ;

(aq) : en solution aqueuse.

4. Par convention, pour les corps purs simples dans leur état standard :

$$\Delta_f H_B^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5. La détermination expérimentale de l'entropie du corps pur dans l'état standard est effectuée dans l'annexe 1 située à la fin de cet ouvrage. D'après le 3^e principe de la thermodynamique, pour les corps purs simples dans leur état standard : $S_B^0 > 0$.

6. Par convention, pour les corps purs simples dans leur état standard :

$$\Delta_f G_B^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Une réaction chimique implique la transformation d'un certain nombre de substances initiales appelées les **réactifs** en un certain nombre de substances finales appelées les **produits**. Cette transformation peut être **totale** (elle se traduit alors par la disparition du réactif limitant) ou **partielle**, elle donne alors lieu à la coexistence dynamique des réactifs et des produits dans un état appelé **état d'équilibre**.

En accord avec les notations¹ de l'I.U.P.A.C., on peut écrire différentes formulations pour traduire une transformation chimique :

$\nu_R | R \rightarrow \nu_P P$: réaction directe² ;

$\nu_R | R \rightleftharpoons \nu_P P$: réaction dans les deux sens ;

$\nu_R | R \rightleftharpoons \nu_P P$: réaction équilibrée ;

$\nu_R | R = \nu_P P$: relation stœchiométrique.

A.1. Grandeurs thermodynamiques standard liées à la réaction chimique³

A.1.1 – Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

Définition 1

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est définie par la relation :

$$\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$$

$\Delta_r H^0$ enthalpie standard de réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ν_B nombre stœchiométrique de l'espèce B
 $\Delta_f H_B^0$ enthalpie standard de formation de l'espèce B⁴ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A.1.2 – Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$

Définition 2

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ est définie par la relation :

$$\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0$$

$\Delta_r S^0$ entropie standard de réaction ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 S_B^0 entropie standard de formation de l'espèce B⁵ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A.1.3 – Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$

Définition 3

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ est définie par la relation :

$$\Delta_r G^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_B^0$$

$\Delta_r G^0$ enthalpie libre standard de réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta_f G_B^0$ enthalpie libre standard de formation de l'espèce B⁶ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont liés par la relation : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$.

A.1.4 – Capacité thermique molaire standard de réaction $\Delta_r C_p^0$

Définition 4

La capacité thermique molaire à pression constante d'un corps pur B dans les conditions standard $C_{p,m}^0(B)$ est définie par :

$$C_{p,m}^0(B) = \left(\frac{\partial H_m^0}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta_f H_B^0}{\partial T} \right)_p$$

$C_{p,m}^0(B)$ capacité thermique molaire standard du corps pur B ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 H_m^0 enthalpie standard du corps pur B ($J \cdot mol^{-1}$)
 $\Delta_f H_B^0$ enthalpie standard de formation du corps pur B ($J \cdot mol^{-1}$)
 T température en kelvin (K)

1. $\Delta_r C_p^0$ est la capacité thermique molaire standard de réaction, exprimée en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

2. Cette relation existe aussi pour l'entropie :

$$\frac{\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T} = \sum_B \nu_B \frac{C_{p,m}^0(B)}{T}$$

Cf. annexe 1 pour la démonstration.

En tenant compte des nombres stœchiométriques associés aux différents réactifs et produits, on obtient à pression constante :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \frac{d \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0}{dT} = \sum_B \nu_B \frac{d\Delta_f H_B^0}{dT} = \sum_B \nu_B C_{p,m}^0(B) = \Delta_r C_p^0$$

Cette relation est connue sous le nom de **relation de Kirchhoff** :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0 = \sum_B \nu_B C_{p,m}^0(B)$$

Application 1 Grandeurs associées à la réaction $2NO_2(g) = N_2O_4(g)$

Espèce	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO_2(g)$	$N_2O_4(g)$
$\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0	0	33,2	9,16
S^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	191,5	205	240	304,2

a) Calculer les grandeurs thermodynamiques liées à la formation de NO_2 , de N_2O_4 à $T = 298,15$ K.

b) En déduire les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de dimérisation de NO_2 à $T = 298,15$ K.

Solution

a) Équation bilan de la réaction de formation de NO_2 : $\frac{1}{2} N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(NO_2, g) ; \Delta_r S^0 = S^0(NO_2, g) - \frac{1}{2} S^0(N_2, g) - S^0(O_2, g) = -60,75 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} ;$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(NO_2, g) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 33\,200 - 298,15 \times (-60,75) = +51\,313 J \cdot mol^{-1}$$

Équation bilan de la réaction de formation de $N_2O_4(g)$: $N_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(N_2O_4, g) = +9,16 kJ \cdot mol^{-1} .$$

$$\Delta_r S^0 = S^0(N_2O_4, g) - 2S^0(O_2, g) - S^0(N_2, g) = -297,3 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} .$$

...

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = 9\,160 - 298,15 \times (-297,3) = +97\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Grandeurs associées à la réaction $2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2\Delta_f H^0(\text{NO}_2, \text{g}) = -57,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_r S^0 = S^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2S^0(\text{NO}_2, \text{g}) = -175,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -57\,240 - 298,15 \times (-175,8) = -4,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On peut aussi calculer $\Delta_r G^0$ en utilisant les enthalpies libres standard de formation des deux composés : $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2\Delta_f G^0(\text{NO}_2, \text{g}) = 97\,800 - 2 \times 51\,313 = -4,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A.2. Variation des grandeurs thermodynamiques standard avec la température¹

1. $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r C_p^0$ varient avec la température.

Propriété 1

En utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz appliquée à un système en réaction chimique, on obtient les relations suivantes :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^0(T)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0(T)}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S^0(T) = -\sum_B \nu_B S_B^0(T)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} = -\frac{\sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0(T)}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^0(T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p^0(T) = \sum_B \nu_B C_{p,B}^0(T)$$

Application 2 Influence de T sur les grandeurs standard

L'enthalpie libre standard de la réaction $\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{CaSiO}_3(\text{s})$ est donnée par la relation : $\Delta_r G^0(T) = -811\,673 - 11,63T \ln T + 27,18T + 11,17 \cdot 10^{-3}T^2$.

En déduire $\Delta_r S^0(T)$, $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r C_p^0(T)$.

Solution

$$\Delta_r S^0(T) = -\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -15,5 + 11,63 \ln T - 22,34 \cdot 10^{-3}T \text{ (en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$$\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = -\frac{811\,673}{T} - 11,63 \ln T + 27,18 + 11,17 \cdot 10^{-3}T, \text{ d'où :}$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = \frac{811\,673}{T^2} - \frac{11,63}{T} + 11,17 \cdot 10^{-3} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

On en déduit $\Delta_r H^0(T) = -811\,673 + 11,63T - 11,17 \cdot 10^{-3}T^2$ (en J · mol⁻¹) ;

$$\Delta_r C_p^0(T) = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = 11,63 - 22,34 \cdot 10^{-3}T \text{ (en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

L'approximation d'Ellingham :

On ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction et sur l'entropie standard de réaction. Cela revient à poser $\Delta_r C_p^0(T) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, d'où :

$$\Delta_r H^0(T) \approx \Delta_r H^0(298) = \Delta_r H^0 = \text{constante}^1 ;$$

$$\Delta_r S^0(T) \approx \Delta_r S^0(298) = \Delta_r S^0 = \text{constante}^1 ;$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = A - BT \quad (A, B : \text{constantes}).$$

1. $\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$,

$$\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0 ;$$

$\Delta_f H_B^0, S_B^0$ sont des valeurs tabulées et fournies à 298,15 K.

B. Équilibres chimiques

B.1. Sens de l'évolution d'un système en réaction chimique

Considérons un système fermé, maintenu à p et T constantes, contenant une solution concentrée de chlorure de sodium ; peut-on obtenir une solution d'acide chlorhydrique et des cristaux d'hydroxyde de sodium en attendant suffisamment longtemps ? Nous savons, par l'expérience, que cette transformation n'est pas possible. Mais peut-on le prévoir grâce à des données thermodynamiques ?

B.1.1 – Étude d'une réaction chimique monotherme et isobare

Envisageons un réacteur fermé, placé dans un thermostat à la température T , en liaison avec l'atmosphère par un piston se déplaçant sans frottement. Le système dans lequel se produit la réaction chimique est alors monotherme et isobare.

Évaluons la variation élémentaire de l'énergie interne :

$$dU = \delta W + \delta Q.$$

Le travail élémentaire $\delta W = -pdV$ s'écrit : $\delta W = -d(pV)_p$.

Le deuxième principe prévoit que, pour toute transformation naturelle, la variation élémentaire d'entropie s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\text{irr}}.$$

Cette création d'entropie² dS_{irr} est en fait le moteur de la réaction chimique car $dS_{\text{irr}} > 0$.

On peut donc écrire $\delta Q = TdS - TdS_{\text{irr}}$, d'où :

$$dU = \delta W + TdS - TdS_{\text{irr}}.$$

Soit : $TdS_{\text{irr}} = \delta W + TdS - dU > 0 ;$

or : $\delta W = -d(pV)_p ; TdS = d(TS)_T.$

Donc : $TdS_{\text{irr}} = \delta W + TdS - dU = -d(U + pV - TS)_{T,p}.$

Cette différentielle représente en fait la différentielle de la fonction d'état enthalpie libre $G = U + pV - TS$: $TdS_{\text{irr}} = -dG$.

Le sens d'évolution d'une réaction chimique est donc fixé par la condition $dG < 0$, ce qui correspond à une diminution de l'enthalpie libre du système.

2. dS_{irr} correspond à l'entropie élémentaire créée au cours de la réaction : elle est aussi notée dS_G .

Cette croissance obligatoire de l'entropie traduit le fait que les réactions chimiques se déroulent dans un sens bien déterminé.

Propriété 2

Un système en réaction chimique monotherme et isobare évolue tant que $dG < 0$.

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'enthalpie libre d'un système était une fonction des grandeurs intensives p et T et des grandeurs extensives n_B , quantités de matière des espèces B :

$$G = G(p, T, n_B).$$

$$\text{À } T \text{ et } p \text{ constantes : } dG = \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T} dn_B.$$

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B$$

L'avancement de réaction ξ est lié à la quantité de matière de l'espèce B par : $dn_B = \nu_B d\xi$ avec ν_B le nombre stœchiométrique de l'espèce B .

Ainsi, G apparaît comme une fonction de p , T et ξ ¹ :

$$G = G(T, p, \xi).$$

$$\text{À } T \text{ et } p \text{ constantes : } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi.$$

Or $\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{p, T}$ correspond à l'opérateur de Lewis Δ_r d'où :

$$dG = \Delta_r G d\xi.$$

$\Delta_r G$ est une grandeur instantanée.

Propriété 3

L'évolution spontanée d'un système monotherme et isobare en réaction chimique est telle que :

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad \left| \quad \begin{array}{l} \Delta_r G \text{ enthalpie libre de réaction (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \xi \text{ avancement de la réaction (mol)} \end{array} \right.$$

On peut calculer entre deux avancements ξ_1 et ξ_2 , la variation d'enthalpie libre du système :

$$G(\xi_2) - G(\xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r G d\xi.$$

Par analogie entre les deux expressions de dG , on obtient, à p et T fixées :

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \mu_B \nu_B d\xi = \Delta_r G d\xi,$$

d'où :

Définition 5

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est définie par la relation :

$$\Delta_r G = \sum_B \nu_B \mu_B \quad \left| \quad \begin{array}{l} \Delta_r G \text{ enthalpie libre de réaction (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \nu_B \text{ nombre stœchiométrique de l'espèce B} \\ \mu_B \text{ potentiel chimique de l'espèce B (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{array} \right.$$

¹ Soit la définition de l'enthalpie libre G :

$$G = H - TS.$$

En différentiant cette relation par rapport à l'avancement de la réaction, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}$$

soit :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S.$$

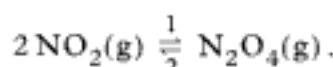
$\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B.1.2 – Exemple d'application : une réaction de dimérisation

* Un réacteur fermé, maintenu sous une pression $p = p^0 = 1 \text{ bar}$, contient initialement une mole de NO_2 .

Ce composé peut se dimériser selon l'équation bilan :



Nous allons étudier les fonctions $G(\xi)$ et $\Delta_r G(\xi)$ pour vérifier le bien fondé des propositions du premier paragraphe.

La température est maintenue à 373 K.

Données : $\mu_{\text{NO}_2}^0 = 51,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 97,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

* Expression de $G(\xi)$:

	2NO_2	\rightleftharpoons	N_2O_4		$(n_T)_g$	
Avancement $\xi = 0$:	1		0		1	mol
Avancement ξ :	$1 - 2\xi$		ξ		$1 - \xi$	mol

Calculs de μ_{NO_2} et de $\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}$:

$$\mu_{\text{NO}_2} = \mu_{\text{NO}_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^0} \right) \text{ avec } p_{\text{NO}_2} = \frac{1 - 2\xi}{1 - \xi} p ;$$

$$\mu_{\text{N}_2\text{O}_4} = \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^0} \right) \text{ avec } p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{\xi}{1 - \xi} p, \text{ d'où :}$$

$$G(\xi) = n_{\text{NO}_2} \mu_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} ;$$

Remarque :

En chimie, tous les gaz sont supposés parfaits. Le potentiel chimique du gaz parfait B, à la pression partielle p_B est donné par la relation :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(p^0, T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right) \text{ avec : } p_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} p = x_B p.$$

p : pression totale.

$x_B = \frac{n_B}{n_T}$: fraction molaire.

$$G(\xi) = (1 - 2\xi) \left[\mu_{\text{NO}_2}^0 + RT \ln \left(\frac{1 - 2\xi}{1 - \xi} \frac{p}{p^0} \right) \right] + \xi \left[\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 + RT \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \frac{p}{p^0} \right) \right].$$

Application numérique¹ :

$$G(\xi) = 51\,310 - 4\,730\xi + 3\,100 \left[(1 - 2\xi) \ln \left(\frac{1 - 2\xi}{1 - \xi} \right) + \xi \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) \right].$$

* Expression de $\Delta_r G(\xi)$: elle est calculable, soit en dérivant l'expression précédente par rapport à ξ , soit en utilisant la relation de définition².

$$\Delta_r G = \sum_B \mu_B \nu_B = \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} - 2\mu_{\text{NO}_2}.$$

$$\Delta_r G(\xi) = \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 + RT \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \frac{p}{p^0} \right) - 2\mu_{\text{NO}_2}^0 - 2RT \ln \left(\frac{1 - 2\xi}{1 - \xi} \frac{p}{p^0} \right).$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r G(\xi) = -4\,730 + 3\,100 \left[\ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) - \ln \left(\frac{1 - 2\xi}{1 - \xi} \right)^2 \right].$$

1. $RT = 3\,100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $p = p^0 = 1 \text{ bar}$.

2. Nombres stœchiométriques :

$$\begin{cases} \nu_{\text{NO}_2} = -2 \\ \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} = +1 \end{cases}$$

• Représentations graphiques de $G(\xi)$ et $\Delta_r G(\xi)$:

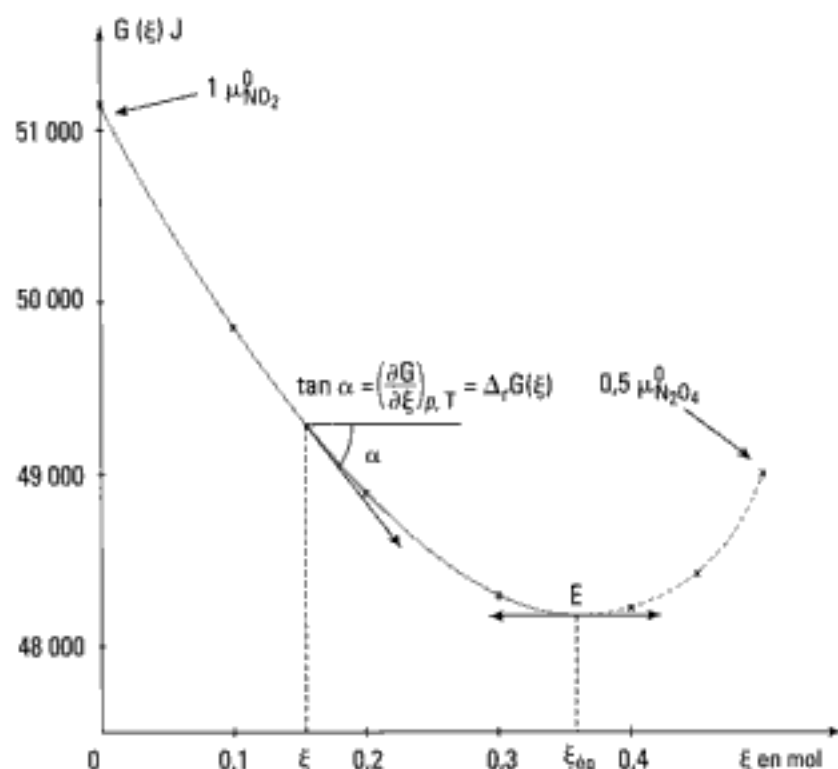


Fig. 1 – $G(\xi)$ en fonction de ξ .

La courbe commence par décroître ($\Delta_r G < 0$) puis elle passe par un minimum stable. Ce minimum correspond à la valeur de ξ à l'équilibre : $\xi_{eq} = 0,36$ mol.

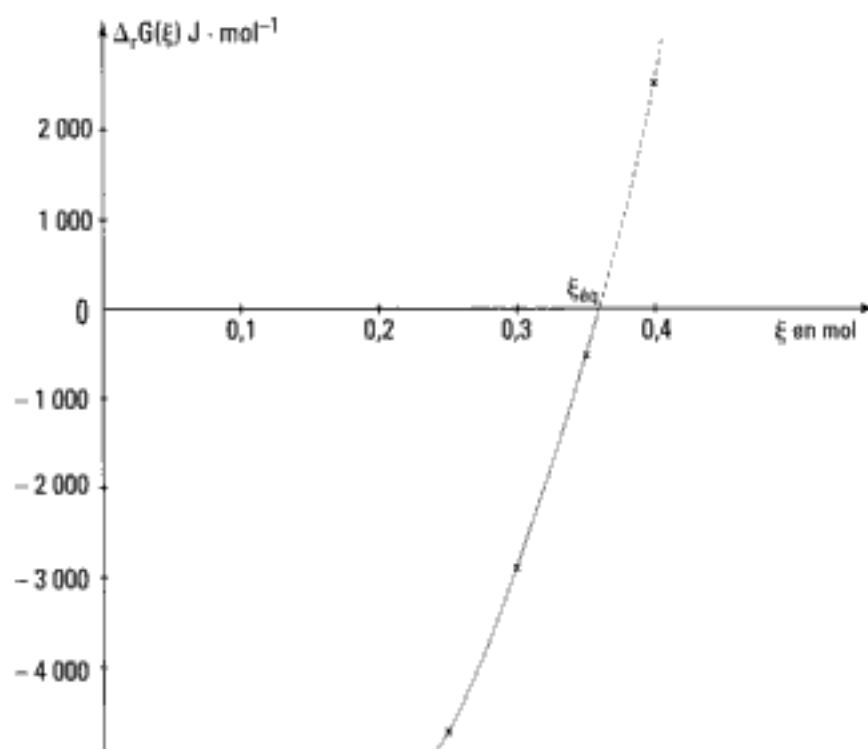


Fig. 2 – $\Delta_r G(\xi)$ en fonction de ξ .

Il s'agit des valeurs prises par la dérivée de la fonction $G(\xi)$ pour différentes valeurs de ξ . D'abord fortement négative, $\Delta_r G(\xi)$ augmente jusqu'à 0, qui correspond à $\xi = \xi_{eq} = 0,36$ mol.

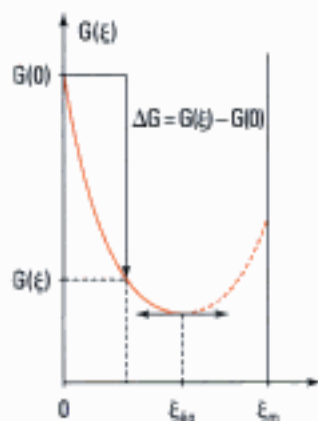


Fig. 3 – Le système évolue spontanément vers un état plus stable $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \int_0^{\xi} \Delta_r G(\xi) d\xi.$$

ΔG est une grandeur extensive.

• **Conclusion** : NO_2 se **dimérise**, ce qui correspond à la partie décroissante de $G(\xi)$; nous avons dans le domaine $0 < \xi < 0,36$: $\Delta_r G d\xi < 0$.

Puis $G(\xi)$ passe par un minimum pour $\xi_{\text{eq}} = 0,36$ mol, le système a atteint un état d'équilibre.

La valeur $\xi = 0,36$ ne peut pas être spontanément dépassée, car on aurait alors $\Delta_r G d\xi > 0$: les parties des courbes de $G(\xi)$ et $\Delta_r G(\xi)$ pour $\xi > 0,36$ mol ne sont pas atteintes dans ces conditions expérimentales et sont tracées en pointillés.

On obtient bien un minimum à $\xi = \xi_{\text{eq}}$ (fig. 3) pour l'enthalpie libre du système :

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{\xi=\xi_{\text{eq}}} = 0 \text{ et } \left(\frac{d^2G}{d\xi^2}\right)_{\xi=\xi_{\text{eq}}} > 0.$$

Le système $(1 - 2\xi)\text{NO}_2 + \xi\text{N}_2\text{O}_4$ évolue spontanément vers un **état d'équilibre stable**.

B.1.3 – Affinité d'une réaction chimique

Définition 6

Par définition, l'**affinité** $\mathcal{A}(T, p, \xi)$ d'une réaction chimique, exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, correspond à l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p, T} = T\left(\frac{dS_{\text{irr}}}{d\xi}\right)_{p, T}.$$

$\mathcal{A}(T, p, \xi)$ apparaît comme une grandeur instantanée (elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; elle correspond à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe $G(\xi)$ pour une valeur ξ de l'avancement.

On peut donner d'autres définitions de \mathcal{A} à partir des autres fonctions d'état d'un système en réaction chimique.

À partir de la relation fondamentale de la thermodynamique :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B = TdS - pdV + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi, \text{ on obtient :}$$

$$dU = TdS - pdV - \mathcal{A}d\xi ; dH = TdS + Vdp - \mathcal{A}d\xi ;$$

$$dF = -SdT - pdV - \mathcal{A}d\xi ; dG = Vdp - SdT - \mathcal{A}d\xi.$$

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S, V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S, p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p, T}.$$

B.1.4 – Critère d'évolution d'un système en réaction chimique

La condition $TdS_{\text{irr}} > 0$ se traduit par $(dG)_{p, T} < 0$ ou, en faisant intervenir

l'affinité chimique $\mathcal{A} = T \frac{dS_{\text{irr}}}{d\xi}$ par l'inégalité : $\mathcal{A}d\xi > 0$.

Propriété 4

Pour la réaction Réactifs $\xrightarrow{\frac{1}{2}}$ Produits, sachant que $\mathcal{A}d\xi > 0$:

$\mathcal{A} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: évolution de la réaction dans le sens 1 ;

$\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: évolution de la réaction dans le sens 2 ;

$\mathcal{A} = 0$: état d'équilibre.



Fig. 4 – Évolution de l'affinité chimique d'un système en réaction.

B.1.5 – Calcul de l’affinité d’un système en réaction

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) = -\sum_B \nu_B \mu_B.$$

On peut exprimer d’une manière générale le potentiel chimique de l’espèce B sous la forme d’une constante ne dépendant que de la température et d’un terme logarithmique de la forme $RT \ln a_B$:

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(T) + RT \ln a_B.$$

La grandeur a_B , **activité de l’espèce B**, dépend de l’état physique et de la nature de la phase qui contient B.

Nous n’envisageons que des solutions idéales de gaz, de liquides et de solides. L’écart à l’idéali té sera étudié plus en détail dans le chapitre 4.

Les différentes expressions de l’activité a_B (nombre sans dimension) :

- si B est un corps pur, solide ou liquide, seul dans sa phase, alors $a_B = 1$ et $\mu_B(p, T) = \mu_B^*(T)$;
- si B est un soluté dans une solution idéale solide ou liquide, alors $a_B = x_B$, fraction molaire de B et $\mu_B(p, T) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B$;
- si B est un gaz parfait, à la pression partielle p_B , alors :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(p^0, T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right) ;$$

- si B est un soluté dans une solution aqueuse diluée, alors :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(T, c^0) + RT \ln \left(\frac{c_B}{c^0} \right).$$

Pour le solvant eau, on prend $a_{H_2O} \approx 1$.

1. $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$
 $\mathcal{A}^0(T) = -\sum_B \nu_B \mu_B^0(T)$

est une grandeur calculable grâce aux données des tables de thermochimie.

Nous avons donc :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\sum_B \nu_B [\mu_B^0(T) + RT \ln a_B] = -\sum_B \nu_B \mu_B^0(T) - RT \sum_B \nu_B \ln a_B$$

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T)^1 - RT \ln \left(\prod_B a_B^{\nu_B} \right) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q(T, p, \xi).$$

Définition 7

$Q_r(T, p, \xi) = \prod_B a_B^{\nu_B}$ est le **quotient de la réaction**².

a_B : activité de l’espèce B (sans unité).

2. $Q_r(T, p, \xi)$ est une grandeur calculable d’après les quantités de matière des différentes espèces en cours de réaction.

B.2. La relation de Guldberg et Waage : la constante thermodynamique d’équilibre $K^0(T)$

L’étude de la fonction enthalpie libre $G(\xi)$ d’un système en réaction chimique montre :

– que la réaction chimique spontanée se produit dans le sens provoquant une diminution de $G(\xi)$;

– que la fonction $G(\xi)$ passe par un minimum pour une valeur particulière de l'avancement (l'avancement à l'équilibre, noté ξ_{eq}), l'affinité chimique de la réaction $\mathcal{A}(T, p, \xi_{\text{eq}})$ étant alors égale à zéro.

B.2.1 – Expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$

Le quotient de réaction $Q_r(T, p, \xi_{\text{eq}})$ est noté $K^0(T)$ à l'équilibre ; il s'agit de la constante thermodynamique de l'équilibre¹.

Propriété 5

À l'équilibre :

$$\mathcal{A}(T) = 0 \Rightarrow \mathcal{A}^0(T) - RT \ln K^0(T) = 0, \text{ soit } K^0(T) = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}\right).$$

$$Q_r(T, p, \xi_{\text{eq}}) = K^0(T) = \prod_B (a_B)_{\text{eq}}^{\nu_B}$$

$(a_B)_{\text{eq}}$: activité de l'espèce B à l'équilibre (sans unité).

On peut écrire l'affinité sous la forme :

$$\mathcal{A}(T) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r(T, p, \xi)} \right).$$

Application numérique : dans la synthèse de l'ammoniac,

$$\mathcal{A}^0(723 \text{ K}) = -65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } K^0(723 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-65\,000}{8,314 \times 723}\right) = 2 \cdot 10^{-5}.$$

B.2.2 – Variation de $K^0(T)$ avec la température

Les grandeurs thermodynamiques standard² liées à une réaction chimique dépendent de la température.

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T), \text{ avec } \Delta_r C_p^0(T) = \sum_B \nu_B C_{p,B}^0(T);$$

$$\text{d'où : } \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(T) dT.$$

$$\text{En l'absence de changement d'état : } \frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}, \text{ soit :}$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT.$$

On peut ainsi déterminer $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$.

• Influence de la température sur $K^0(T)$:

$$\text{Par définition } \mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_r G_B^0;$$

$$\text{soit : } \frac{\mathcal{A}^0(T)}{T} = -\sum_B \nu_B \frac{\Delta_r G_B^0}{T}.$$

En dérivant les deux termes de cette égalité par rapport à la température, on obtient à p constante³ :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\sum_B \nu_B \frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G_B^0}{T} \right)}{\partial T} = \sum_B \nu_B \frac{\Delta_r H_B^0}{T^2} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

1. Le quotient de réaction Q_r fait intervenir les activités des espèces B hors équilibre.

La constante d'équilibre $K^0(T)$ fait intervenir les activités des espèces B à l'équilibre.

Q_r et K^0 sont sans dimension.

2. Les valeurs des tables de thermochimie sont données à $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ sous la pression standard $p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$.

3. Rappel de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d \left(\frac{G}{T} \right)}{dT} = -\frac{H}{T^2}.$$

Cette relation est applicable en particulier aux grandeurs standard de réaction soit :

$$\frac{d \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}.$$

$$\text{Or : } \frac{\mathcal{A}^0(T)}{T} = R \ln K^0(T), \text{ d'où : } \left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

Cette relation est dite de l'**isobare de Van't Hoff**.

• Pour simplifier les calculs, on considère dans de nombreux problèmes que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0.$$

$$\text{À } p \text{ constante : } \frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\text{ou : } \ln \left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Lorsque $\Delta_r H^0(T)$ dépend de T , alors : $\Delta_r H^0(T) = a + bT + cT^2$.

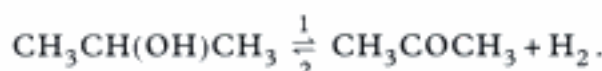
Il faut alors intégrer la relation :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{RT^2} dT$$

pour montrer l'influence de T sur $K^0(T)$.

Application 3 Synthèse de la propanone

La propanone est obtenue par déshydrogénation du propan-2-ol sur un catalyseur à base de cuivre selon l'équation bilan :



Les constantes d'équilibre $K^0(T)$ suivantes ont été déterminées :

T/K	416,7	455,7	491,6
$K^0(T)$	0,124	0,525	1,57

a) Déterminer les grandeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ pour cette réaction.

b) En déduire $K^0(440 \text{ K})$.

c) On mélange à 440 K, 1 mole de propanone, 1 mole de dihydrogène et 1 mole de propan-2-ol sous la pression constante de 3 bar.

Dans quel sens la réaction évolue-t-elle ?

Solution

a) Relions $\ln K^0(T)$ aux grandeurs standard de réaction :

$$\ln K^0(T) = \frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT} = - \frac{(\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0)}{RT} = - \frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}.$$

$\ln K^0(T)$ est donc une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^0}{R}$.

T/K	416,7	455,7	491,6
10^3 K/T	2,40	2,19	2,03
$K^0(T)$	0,124	0,525	1,57
$\ln K^0(T)$	-2,087	-0,644	0,451

...

$$\text{Pente : } -\frac{\Delta_r H^0}{R} = \frac{0,451 - (-2,087)}{(2,03 - 2,40) \cdot 10^{-3}}$$

$$\text{D'où : } \Delta_r H^0 = -8,314 \times (-6,86) = 57,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

À 491,6 K :

$$\ln K^0(491,6 \text{ K}) = -\frac{\Delta_r H^0 - 491,6 \Delta_r S^0}{8,314 \times 491,6}$$

$$\text{d'où : } \Delta_r S^0 \approx 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{b) } K^0(440 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-57\,000 + 440 \times 120}{8,314 \times 440}\right)$$

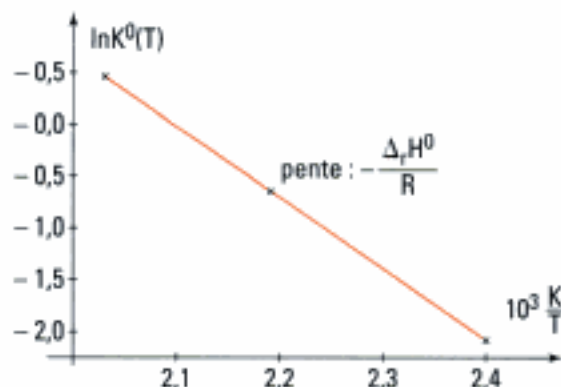
$$K^0(440 \text{ K}) = 0,317$$

c) Par définition : $Q(440 \text{ K}) = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} p^0}$, ces pressions étant calculées dans l'état initial.

Or : $p_{\text{H}_2} = p_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = p_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} = 1 \text{ bar}$, d'où $Q(440 \text{ K}) = 1$.

$$\Delta(440 \text{ K}) = RT \ln \frac{K^0(440 \text{ K})}{Q(440 \text{ K})} = 8,314 \times 440 \ln\left(\frac{0,317}{1}\right) = -4\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'affinité du système initial étant négative, son évolution spontanée se fait dans le sens 2.



B.3. Les différents types d'équilibres chimiques

B.3.1 – Équilibre homogène en phase gazeuse

Le potentiel chimique du gaz B s'exprime par la relation :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(p^0, T) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right)$$

p_B, p^0 : respectivement pression partielle du gaz B et pression standard égale à 0,1 MPa = 1 bar.

La constante de l'équilibre¹ s'écrit alors : $K^0(T) = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B}$

À partir de la définition de $K^0(T)$, on peut définir :

– un quotient des fractions molaires à l'équilibre :

$$Q_r(x_{\text{éq}}) = \prod_B (x_B)_{\text{éq}}^{\nu_B} \text{ avec } K^0(T) = Q_r(x_{\text{éq}}) \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\sum \nu_B}$$

– un quotient des quantités de matière à l'équilibre pour un gaz parfait :

$$p_B V = n_B RT$$

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B} = \prod_B [(n_B)_{\text{éq}}] \left(\frac{RT}{V p^0}\right)^{\sum \nu_B}$$

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B} = Q_r(n_{\text{éq}}) \left(\frac{RT}{V p^0}\right)^{\sum \nu_B} = Q_r(n_{\text{B, éq}}) \left(\frac{p}{\sum_B n_{\text{B, éq}} p^0}\right)^{\sum \nu_B}$$

1. Exemples :

• Synthèse de l'ammoniac :



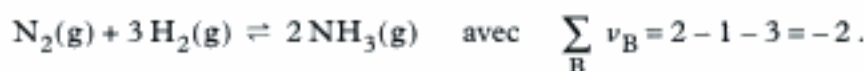
$$K^0(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^0)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

• Synthèse de SO_3 :



$$K^0(T) = \frac{p_{\text{SO}_3} (p^0)^{1/2}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Par exemple pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :



$$Q_r(x_{\text{eq}}) = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} ; \quad K^0(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^0)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = Q_r(x_{\text{eq}}) \left(\frac{p^0}{p} \right)^2.$$

$$K^0(T) = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \left(\sum_B n_{B, \text{eq}} \right)^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times \left(\frac{p^0}{p} \right)^2 = Q_r(n_{\text{eq}}) \left(\frac{p}{\sum_B n_{B, \text{eq}} p^0} \right)^{-2}.$$

Application 4 Synthèse du méthanol

Équation bilan : $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$.

Dans un mélange à l'équilibre à 593 K, les pressions partielles des différents gaz valent :

$p_{\text{CO}} = 0,33 \text{ bar}$; $p_{\text{H}_2} = 0,66 \text{ bar}$; $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 9,924 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$.

a) Calculer la valeur de la constante $K^0(593 \text{ K})$.

b) Industriellement, le mélange initial correspondant aux proportions stœchiométriques en réactants passe sur un catalyseur (ZnO) à 593 K. Quelle doit être la pression totale du mélange à l'équilibre pour que la fraction molaire $(x_{\text{CH}_3\text{OH}})_{\text{eq}}$ soit égale à 0,19 ?

Solution

a) Expression de $K^0(T)$: $K^0(T) = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} (p^0)^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$.

$$K^0(593 \text{ K}) = \frac{9,924 \cdot 10^{-4} \times 1}{0,33 \times 0,66^2} = 6,9 \cdot 10^{-3}.$$

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$2 \text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$(n_T)_{\text{gaz}}$	
Bilan initial	1		2		0	3	mol
Bilan à l'avancement ξ_{eq}	$1 - \xi_{\text{eq}}$		$2 - 2\xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}	$3 - 2\xi_{\text{eq}}$	mol

Pressions partielles des différents gaz :

$$p_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} p = \frac{1 - \xi_{\text{eq}}}{3 - 2\xi_{\text{eq}}} p ; \quad p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} p = \frac{2(1 - \xi_{\text{eq}})}{3 - 2\xi_{\text{eq}}} p ; \quad p_{\text{CH}_3\text{OH}} = x_{\text{CH}_3\text{OH}} p = \frac{\xi_{\text{eq}}}{3 - 2\xi_{\text{eq}}} p.$$

$$\text{Or, } x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,19 = \frac{\xi_{\text{eq}}}{3 - 2\xi_{\text{eq}}}, \text{ d'où } \xi_{\text{eq}} = 0,413 \text{ mol}$$

$$\text{et en reportant dans l'égalité } K^0(T) = \frac{\xi_{\text{eq}} (3 - 2\xi_{\text{eq}})^2}{4(1 - \xi_{\text{eq}})^3} \times \left(\frac{p^0}{p} \right)^2 = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ on en déduit :}$$

$$p = 18,7 \text{ bar}.$$

1. Exemple :

réaction d'estérification

Alcool (A) + Acide (Ac)

\rightleftharpoons

Ester (E) + Eau (H_2O)

$$K^0(T) = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{E}}}{x_{\text{A}} x_{\text{Ac}}}$$

B.3.2 – Équilibre homogène en phase liquide¹

Les réactants et les produits de la réaction sont totalement miscibles à l'état liquide. Le potentiel chimique de l'espèce B s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B.$$

x_B : fraction molaire de l'espèce B dans la solution idéale (voir chapitre 4).

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} ; \quad \text{d'où} \quad K^0(T) = \prod_B (x_B)_{\text{eq}}^{\nu_B}.$$

B.3.3 – Équilibre en solution aqueuse diluée¹

On exprime le potentiel chimique d'une espèce en solution aqueuse sous la forme :

$$\mu_B(m_B, T) = \mu_B^0(m^0, T) + RT \ln \left(\frac{m_B}{m^0} \right).$$

1. Exemple :

dissociation d'un acide faible



$$K^0(T) = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA} a_{H_2O}}$$

H_2O solvant donc : $a_{H_2O} = 1$.

$$K^0(T) = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]c^0}.$$

m_B : molalité de l'espèce B égale à la quantité de matière de l'espèce B par kilogramme d'eau.

m^0 : molalité standard égale à 1 mole par kilogramme d'eau.

Pour des solutions diluées $m_B \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, on assimile concentration molaire c_B en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et molalité m_B d'où :

$$\mu_B(c_B, T) = \mu_B^0(c^0, T) + RT \ln \left(\frac{c_B}{c^0} \right) \quad \text{avec} \quad c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Les tables de thermochimie (JANAF 85 ; BARIN 89) fournissent les valeurs des potentiels chimiques standard des espèces dissoutes pour $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 298,15 K.

B.3.4 – Équilibre chimique hétérogène²

2. Exemple :

dissociation thermique de la calcite



$$K^0(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^0};$$

$$\mathcal{A}^0(T) = \mu_{CaCO_3}^* - \mu_{CaO}^* - \mu_{CO_2}^0.$$

Il comporte plusieurs phases. Il est encore possible d'écrire la relation de Guldberg et Waage. Supposons que le système possède m substances gazeuses et q substances pures condensées.

La condition d'équilibre $\mathcal{A}(T, p, \xi_{eq}) = - \sum_B \nu_B \mu_B = 0$ s'écrit en séparant les contributions des gaz de celles des autres substances :

$$\sum_1^m \nu_B \mu_B(g, T, p_B) + \sum_1^q \nu_B \mu_B^*(T) = 0,$$

soit, en développant :

$$\sum_1^m \nu_B \mu_B^0(g, T, p^0) + RT \sum_1^m \nu_B \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right) + \sum_1^q \nu_B \mu_B^*(T) = 0;$$

$$\text{or : } \sum_1^m \nu_B \mu_B^0(g, T, p^0) + \sum_1^q \nu_B \mu_B^*(T) = - \mathcal{A}^0(T), \text{ d'où :}$$

$$\mathcal{A}^0(T) - RT \ln \prod_1^m \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{\nu_B} = 0.$$

$\mathcal{A}^0(T)$ ne dépend que de T ; on fait donc apparaître une constante thermodynamique $K^0(T)$ qui ne fait intervenir que les espèces gazeuses.

Application 5 Dissociation du carbamate d'ammonium

Équation bilan : $(NH_2CO_2NH_4(s) = 2 NH_3(g)) + CO_2(g)$.
(noté CA)

a) Expliciter l'expression de $K^0(T)$.

b) À 320 K, $K^0(320 \text{ K}) = 3,2 \cdot 10^{-2}$; on place dans un récipient initialement vide 0,5 mole de carbamate solide. Déterminer l'état final et la pression dans le récipient sachant que le volume du système est égal à 10 L.

c) Quel devrait être le volume pour qu'il ne reste qu'un grain de carbamate ?

Quelle serait la pression du système ? Représenter la courbe $p = f(V)$.

Solution

$$\text{a) } K^0(T) = \frac{a_{\text{NH}_3}^2 a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CA}}}$$

NH_3 et CO_2 sont considérés comme des gaz parfaits et CA est un solide, d'où :

$$K^0(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{CO}_2}}{(p^0)^3}$$

Ces pressions sont prises à l'équilibre : gaz en présence de CA(s) à la température T .

b)	CA(s)	\rightleftharpoons	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$(n_{\text{T}})_{\text{gaz}}$
Bilan initial/mol	0,5		0		0	0
Bilan final/mol	$0,5 - \xi$		2ξ		ξ	3ξ

$$\text{À l'équilibre, } K^0(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{CO}_2}}{(p^0)^3};$$

$$\text{en partant de CA pur : } p_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{CO}_2} \Rightarrow K^0(T) = \frac{4p_{\text{CO}_2}^3}{(p^0)^3} \text{ à } 320 \text{ K.}$$

$$K^0(320 \text{ K}) = 3,2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p_{\text{NH}_3} = 0,4 \text{ bar} \Rightarrow p = 0,6 \text{ bar}.$$

$$\text{Si l'équilibre est atteint : } pV = 3\xi RT, \text{ soit : } \xi = \frac{0,6 \cdot 10^5 \times 10^{-2}}{3 \times 8,314 \times 320} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

L'avancement obtenu est bien inférieur à $\xi_{\text{max}} = 0,5$, donc l'état final correspond à un état d'équilibre.

État final = état d'équilibre :

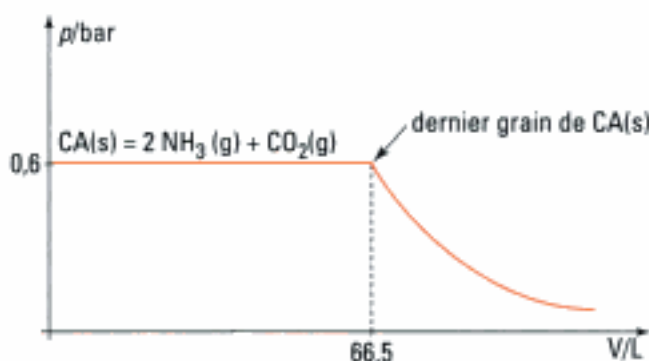
$$n_{\text{CA}} = 0,425 \text{ mol} ; n_{\text{CO}_2} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; n_{\text{NH}_3} = 0,15 \text{ mol} ; p = 0,6 \text{ bar}.$$

c) Il reste encore un grain de CA(s) donc $p = 0,6 \text{ bar}$, mais $\xi \approx \xi_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$.

$$(n_{\text{T}})_{\text{gaz}} = 3\xi_{\text{max}} \text{ d'où } V = \frac{3\xi_{\text{max}} RT}{p} = \frac{3 \times 0,5 \times 8,314 \times 320}{0,6 \cdot 10^5} = 0,0665 \text{ m}^3.$$

$$V_{\text{lim}} = 66,5 \text{ L}.$$

Évolution de la pression dans le récipient en fonction de son volume :



L'essentiel

✓ Les grandeurs de réactions

- Les grandeurs standard de réactions sont définies par les relations :

$$\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0 ; \Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0 ; \Delta_r G^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_B^0 .$$

- Ces grandeurs dépendent de la température et sont liées par la relation :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

- Relations de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0 = \sum_B \nu_B C_{p,m}^0(B)$$

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T} = \sum_B \nu_B \frac{C_{p,m}^0(B)}{T}$$

✓ Équilibres chimiques

- Critère d'évolution d'un système en réaction chimique dans des conditions isotherme et isobare :

$$dG < 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G \, d\xi < 0 .$$

L'affinité d'une réaction chimique est définie par :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p, T} .$$

Sachant que $dS_{\text{irr}} = \frac{\mathcal{A} d\xi}{T}$ avec $dS_{\text{irr}} > 0$, le critère d'évolution s'écrit $\mathcal{A} d\xi > 0$.

$$\text{Réactifs} \quad \frac{1}{2} \quad \text{Produits}$$

$\mathcal{A} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: évolution de la réaction dans le sens 1.

$\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: évolution de la réaction dans le sens 2.

$\mathcal{A} = 0$: état d'équilibre.

- L'affinité se calcule grâce à la relation

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q_r(T, p, \xi)$$

avec :

$\mathcal{A}^0(T)$ l'affinité chimique standard :

$$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -[\Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)] ;$$

Q_r le **quotient de réaction** : $Q_r = \prod_B a_B^{\nu_B}$ avec a_B l'activité des espèces B hors équilibre.

- À l'équilibre $\mathcal{A}(T, p, \xi_{\text{eq}}) = 0 \Rightarrow Q_r(T, p, \xi_{\text{eq}}) = K^0(T) = \prod_B a_B^{\nu_B}$.

a_B : activité à l'équilibre de l'espèce B.

D'où l'expression de $K^0(T)$: $K^0(T) = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$.

Autre calcul de l'affinité : $\mathcal{A}(T) = RT \ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r(T, p, \xi)}\right)$.

- Influence de la température T sur la constante d'équilibre $K^0(T)$:

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (\text{relation de l'isobare de Van't Hoff}).$$

- Les expressions de $K^0(T)$ font intervenir les activités a_B des espèces.

Pour un gaz parfait : $a_B = \frac{p_B}{p^0}$.

Pour une solution aqueuse diluée : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$; $a_B = \frac{c_B}{c^0}$.

Pour un mélange idéal de liquides ou de solides : $a_B = x_B$.

Pour un corps pur seul dans sa phase : $a_B = 1$.

Mise en œuvre

Méthode 1

Comment retrouver les expressions des grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^0(T)$ connaissant $\Delta_r C_p^0(T)$, $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ et $\Delta_r S^0(298 \text{ K})$?

→ Savoir faire

- 1 Appliquer la relation de Kirchhoff pour obtenir $\Delta_r H^0(T)$:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(T) dT.$$

- 2 Utiliser la relation de Kirchhoff pour obtenir $\Delta_r S^0(T)$.

En l'absence de changement d'état des réactifs et des produits dans l'intervalle 298 K – T(K) :

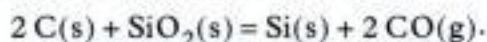
$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT.$$

- 3 Appliquer $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$ pour obtenir $\Delta_r G^0(T)$ ou $-\mathcal{A}^0(T)$.
- 4 On peut aussi obtenir $\Delta_r G^0(T)$ en intégrant entre 298 et T la relation :

$$d \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = - \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} dT.$$

→ Application

Soit la transformation de la silice en silicium d'équation bilan :



Pour cette réaction $\Delta_r H^0(298\text{K}) = -30,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^0(298\text{K}) = 361,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et

$$\Delta_r C_p^0(T) = -12,3 - 36,28 \cdot 10^{-3}T \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Déterminer $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$, $\Delta_r G^0(T)$ et $\mathcal{A}^0(T)$.

b) En déduire $\ln K^0(T) = f(T)$.

Solution

$$\text{a) } \Delta_r H^0(T) = -30\,300 + \int_{298}^T (-12,3 - 36,28 \cdot 10^{-3}T) dT$$

$$\Delta_r H^0(T) = -30\,300 - 12,3(T - 298) - \frac{36,28}{2} \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2)$$

$$\Delta_r H^0(T) = -25\,024 - 12,3T - 18,14 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^0(T) = 361,1 + \int_{298}^T \frac{-12,3 - 36,28 \cdot 10^{-3}T}{T} dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = 361,1 - 12,3 \ln\left(\frac{T}{298}\right) - 36,28 \cdot 10^{-3}(T - 298)$$

$$\Delta_r S^0(T) = 441,98 - 36,28 \cdot 10^{-3}T - 12,3 \ln T \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



La connaissance de $\mathcal{A}^0(T)$ ou de $\Delta_r G^0(T)$ sans connaître $\Delta_r C_p^0(T)$ permet aussi de retrouver $\Delta_r S^0(T)$

à partir de la relation de $\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$.

$$\Delta_r G^0(T) = -\mathcal{A}^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$$

$$\Delta_r G^0(T) = -25\,024 - 454,28T + 18,14 \cdot 10^{-3}T^2 + 12,3T \ln T \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \int_{298}^T \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} dT &= \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} - \frac{\Delta_r G^0(298\text{K})}{298} = \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} - \frac{-30\,300 - 298 \times 361,1}{298} \\ &= \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} + 462,78 \end{aligned}$$

$$\text{et } -\int_{298}^T \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} dT = \int_{298}^T \left(\frac{25\,024}{T^2} + \frac{12,3}{T} + 18,14 \cdot 10^{-3} \right) dT, \text{ d'où :}$$

$$\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} + 462,78 = 25\,024 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + 12,3 \ln \frac{T}{298} + 18,14 \cdot 10^{-3}(T - 298).$$

$$\Delta_r G^0(T) = -25\,024 - 454,28T + 18,14 \cdot 10^{-3}T^2 + 12,3T \ln T \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les deux méthodes fournissent le même résultat.

$$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = 25\,024 + 454,28T - 18,14 \cdot 10^{-3}T^2 - 12,3T \ln T \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{b) } \Delta_r G^0(T) = -\mathcal{A}^0(T) = -RT \ln K^0(T),$$

$$\begin{aligned} \text{d'où : } \ln K^0(T) &= -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{8,314T} \\ \ln K^0(T) &= \frac{3\,010}{T} + 54,64 - 2,18 \cdot 10^{-3}T - 1,48 \ln T. \end{aligned}$$

Méthode 2

Comment déterminer le sens d'évolution d'un système en réaction chimique ?

→ Savoir faire

- Donner l'expression littérale du quotient de réaction en utilisant les activités des différents réactifs et produits :

$$Q_r = \prod_B (a_B)^{\nu_B}$$

a_B : activité de l'espèce B dans l'état actuel du système.

- Remplacer les activités par les expressions adéquates dépendant de l'état physique de l'espèce B.

Si B est un gaz : $a_B = \frac{p_B}{p^0}$.

Si B est un solide ou un liquide pur : $a_B = 1$.

Si B appartient à une solution liquide ou solide idéale : $a_B = x_B$, fraction molaire.

Si B appartient à une solution aqueuse diluée : $a_B = \frac{c_B}{c^0}$.

- Déterminer la valeur numérique de Q_r .
- Déterminer la valeur numérique de $K^0(T)$ à partir des grandeurs standard de réaction.
- Déterminer le signe de l'affinité chimique du système : $\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r} \right)$.
- Conclure : si $\mathcal{A} > 0$, le système évolue dans le sens direct 1 ;
si $\mathcal{A} < 0$, le système évolue dans le sens inverse 2.

→ Application

Dans un réacteur fermé maintenu à 450 °C sous 300 bar, on mélange initialement 2 moles d'ammoniac, 1 mole de diazote et 5 moles de dihydrogène.

Dans quel sens la réaction $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$ se produit-elle ?

Donnée : $\mathcal{A}^0(723 \text{ K}) = -65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

$$1 \quad Q_r = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}.$$

2  On considère que tous les gaz sont parfaits, donc $a_B = \frac{p_B}{p^0}$.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^0)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}.$$

3 Quantité totale de matière à l'état gazeux : $n_{\text{T},g} = 8$ moles.

$$p_B = x_B p = \frac{n_B}{\sum n_B} p = \frac{n_B}{n_{\text{T}}} p.$$

D'où : $p_{\text{N}_2} = \frac{1}{8} p$; $p_{\text{H}_2} = \frac{5}{8} p$; $p_{\text{NH}_3} = \frac{2}{8} p$.

On en déduit $Q_r = \frac{\left(\frac{2}{8} p\right)^2 (p^0)^2}{\frac{1}{8} p \left(\frac{5}{8} p\right)^3}$

$$Q_r = \frac{4 \times 8^2}{5^3} \times \frac{1}{300^2} = 2,275 \cdot 10^{-5}.$$

$$4 \quad K^0(723 \text{ K}) = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^0(723 \text{ K})}{723R}\right) = \exp\left(\frac{-65\,000}{723 \times 8,314}\right) = 2,013 \cdot 10^{-5}.$$

$$5 \quad \mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r}\right) = 8,314 \times 723 \ln\left(\frac{2,013 \cdot 10^{-5}}{2,275 \cdot 10^{-5}}\right) = -735 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6 Un système évolue dans le sens où l'on a $\mathcal{A} d\xi > 0$. Ici $\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: l'évolution de la réaction se fait dans le sens **inverse** 2.

Exercices

Donnée numérique utile pour les exercices :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Vrai ou faux ?

Ex. 1 Équilibre $\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

L'affinité chimique standard s'écrit :

$$\Delta^0(T) = -88\,500 - 30,9T \ln T + 1,48 \cdot 10^{-2}T^2 - 1,3 \cdot 10^{-6}T^3 + 342T \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

- a) $\Delta_f H^0(298 \text{ K}) = -80,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b) $\Delta_f S^0(298 \text{ K}) = 154,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c) $\Delta_f G^0(298 \text{ K}) = -22,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d) $\Delta^0(298 \text{ K}) = -37\,764 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

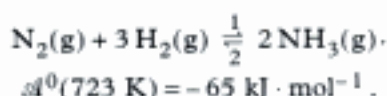
Ex. 2 Équilibre d'estérification



En partant d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, on obtient à l'équilibre 2/3 mole d'eau.

- a) La constante d'équilibre vaut 0,25.
- b) La constante d'équilibre vaut 4.
- c) On mélange les quatre corps en quantités égales, le mélange obtenu est à l'équilibre.
- d) Le mélange obtenu évolue dans le sens 2.

Ex. 3 Synthèse de l'ammoniac



Dans un réacteur fermé maintenu sous 500 bar à 450 °C, on mélange 1 mole de chaque constituant.

- a) Le système n'évolue pas.
- b) Le système évolue dans le sens 2.
- c) À l'équilibre : $n_{\text{NH}_3} = 0,952 \text{ mol}$.

Niveau 1

Équilibres chimiques homogènes

Ex. 4 Estérifications

- a) On mélange à 50 °C une mole d'acide propanoïque et 0,5 mole d'éthanol : lorsque l'équilibre est atteint, il reste 0,55 mole d'acide propanoïque.

Calculer K_1^0 .

- b) On mélange 3 moles d'acide propanoïque et 0,5 mole d'éthanol. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

- c) Quand on mélange une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol, il reste, lorsque l'équilibre est atteint, $\frac{1}{3}$ mole d'acide éthanoïque.

Calculer K_2^0 .

- d) On mélange 1 mole d'acide propanoïque, 1 mole d'acide éthanoïque et 1 mole d'éthanol.

Calculer les quantités de matière des espèces présentes dans le système homogène liquide à 50 °C.

Ex. 5 Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol est partiellement obtenu par hydratation de l'éthylène à 300 °C sous 70 bar :



1) L'équilibre

- a) Calculer à 298 K : $\Delta_f H^0$, $\Delta_f S^0$ et $\Delta_f G^0$.
- b) En déduire $K^0(573 \text{ K})$.

2) L'évolution

- a) Le mélange initial contient à 300 °C sous 70 bar, 2 moles d'eau et 2 moles d'éthylène. Définir et calculer l'avancement à l'équilibre.
- b) Dans le mélange précédent, on ajoute 1 mole d'eau, calculer la valeur de l'affinité chimique du système. Dans quel sens évolue-t-il ?

3) Le rendement

- a) Définir le rendement de cette synthèse.
- b) Le calculer dans le cadre de la question 2) a).
- c) On part d'un mélange initial de 1 mole d'éthylène et de n moles d'eau, à 300 °C sous 70 bar. Quel rendement peut-on espérer pour $n \gg 1$? Commenter.

Données supposées indépendantes de T :

Composé	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
CH ₃ CH ₂ OH(g)	-235,1	282,7
H ₂ O(g)	-241,8	188,7
C ₂ H ₄ (g)	52,3	219,5

Ex. 6 Pollution par les oxydes d'azote

Étude de l'équilibre : $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$.

- a) Établir la relation $\ln K^0(T) = f(T)$.

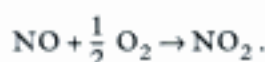
- b) En supposant l'équilibre atteint, calculer la fraction molaire en NO dans de l'air chauffé à 2 500 K.
- c) Que devrait-il se passer par refroidissement de l'air à 500 K ?

Grandeurs standard supposées indépendantes de T :

Composé	O ₂	N ₂	NO	NO ₂
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	90,25	33,2
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205	191,5	210,5	240

d) En fait, la composition des gaz d'échappement correspond bien à la composition obtenue à la question b). Pourquoi ?

e) Au contact de l'air NO s'oxyde en NO₂ :



Montrer que cette réaction est totale à 500 K.

Ex. 7 Étude du thiophène C₄H₄S

Données thermodynamiques à 298 K, supposées indépendantes de T :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
C ₄ H ₄ S(g)	117	123	
C ₄ H ₄ S(l)	80	120	180
C ₄ H ₁₀ (g)	-127	-14	310
H ₂ (g)	0	0	130
H ₂ S(g)	-21	-32	210

a) Calculer $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ pour la vaporisation d'une mole de thiophène à 298 K.

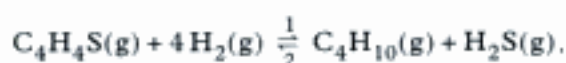
b) Calculer la pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K.

c) Calculer $S^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, \text{g}, 298 \text{ K})$.

d) Une coupe pétrolière contient 0,5 % en masse de thiophène.

Quelle est la masse de dioxyde de soufre libérée par la combustion d'une tonne de cette coupe ?

e) On envisage l'élimination du thiophène grâce à la réaction :



Calculer $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ et $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$; en déduire $K_1^\circ(298 \text{ K})$.

f) Calculer $K_1^\circ(700 \text{ K})$.

g) On se place à T₂ tel que $K_1^\circ(T_2) = 12$.

On introduit dans le réacteur un mélange gazeux de thiophène et de dihydrogène.

Le réacteur est maintenu à pression totale constante et contient initialement 6 moles de H₂ par mole de thiophène.

Quelle pression totale faut-il imposer pour qu'à l'équilibre il ne reste plus que 0,1 % de la quantité initiale de thiophène ? Quelles sont alors les valeurs des pressions partielles ?

h) Les réactants sont introduits dans les proportions stœchiométriques sous une pression totale $p = 40 \text{ bar}$.

Calculer le pourcentage de thiophène restant à l'équilibre.

Ex. 8 Préparation du trioxyde de soufre SO₃

Le trioxyde de soufre est obtenu industriellement par oxydation du dioxyde selon la réaction d'équation-bilan :



On donne l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température, $\Delta_r G_1^\circ(T)$, exprimée en J · mol⁻¹ :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -188\,000 + 179,2T$$

a) En déduire les valeurs des enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ et entropie standard $\Delta_r S_1^\circ$ de cette réaction. Justifier précisément la réponse.

b) Le signe de $\Delta_r S_1^\circ$ était-il prévisible ?

c) Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le « procédé de contact », la réaction (1) est effectuée à environ 740 K en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium V₂O₅. La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique de l'équilibre ? Justifier brièvement. Exprimer $K_1^\circ(740 \text{ K})$, valeur de cette constante à T₁ = 740 K en fonction de données utiles. Donner la valeur numérique de K₁⁰(740 K).

d) On part d'un mélange gazeux constitué initialement de n₁ mol de dioxyde de soufre, n₁ mol de dioxygène et 4n₁ mol de diazote. Ce mélange est porté à la température T₁ = 740 K fixée, sous une pression p fixée.

• Quel est le réactif limitant vis-à-vis de la réaction (1) dans ce mélange ?

• On souhaite obtenir un rendement de 90 % en trioxyde de soufre à l'équilibre. En déduire les quantités de chaque gaz à l'équilibre en fonction de n₁. Exprimer alors les pressions partielles en chaque gaz à l'équilibre en fonction de p.

• Calculer la pression p pour obtenir ce rendement de 90 %.

Ex. 9 Étude d'un équilibre alcène (Z) = alcène (E)

À 300 °C, pour cette réaction :

$$\Delta_r H^\circ = -3\,765 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = +2,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Calculer le pourcentage des deux isomères à 300 °C sous 1 bar.

- b) Quel est l'isomère majoritaire quand la température augmente ?
- c) Parmi les grandeurs suivantes, $\Delta_f G^0(T)$, $K^0(T)$, $\frac{\Delta_f G^0(T)}{T}$, quelles sont celles qui augmentent quand la température augmente ?

Équilibres chimiques hétérogènes

Ex. 10 Formation du tartre (CaCO_3 , s) sur les dents

- a) À partir des données fournies, calculer la constante K^0 de l'équilibre :



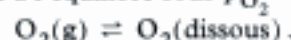
- b) Dans la bouche, la concentration des ions calcium est voisine de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH est voisin de 6,75 et la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'air expiré est égale à 0,04 bar. Dans ces conditions peut-il y avoir formation de tartre dentaire sur les incisives du bas ?

Données :



Ex. 11 Solubilité du dioxygène dans l'eau

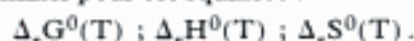
On s'intéresse à l'équilibre sous $p_{\text{O}_2} = 1,0133 \text{ bar}$:



La fraction molaire x du dioxygène dissous dans l'eau est donnée par la relation :

$$\log x = \frac{4\,271,1}{T} + 28,1918T - 88,72463.$$

- a) Déterminer pour cet équilibre :



- b) Quelle est la solubilité du dioxygène de l'air dans de l'eau pure à 20 °C ? à 40 °C ? Conclure.

Ex. 12 Dissociation de $\text{CuO}(\text{s})$

- a) Écrire l'équation bilan de la réaction de dissociation de $\text{CuO}(\text{s})$ ramenée à $\nu_{\text{O}_2} = +1$. Exprimer $K^0(T)$.

- b) On mesure $p(\text{O}_2, \text{g})$ à différentes températures pour l'équilibre précédent.

T/K	1 200	1 300
$p_{\text{O}_2}/\text{bar}$	0,0299	0,2206

Donner l'expression de $\Delta_f G^0(T) = f(T)$.

- c) Calculer $p(\text{O}_2, \text{g})$ à 1 150 K et à 1 250 K.

- d) Les tables de thermochimie fournissent :

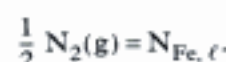
$$\Delta_f G^0(\text{CuO}, \text{s}, 1\,200 \text{ K}) = -49,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En déduire $\Delta_f G^0(\text{Cu}_2\text{O}, \text{s}, 1\,200 \text{ K})$.

Comparer avec la valeur tabulée : $-81,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 13 Solubilité de l'azote dans le fer liquide

Le diazote $\text{N}_2(\text{g})$ est soluble dans le fer liquide sous forme d'atome d'azote selon la réaction :



Soit x_{N} la fraction de l'azote dans le fer liquide, l'expérience permet de déterminer :

$$\ln K^0(T) = -6,028 - \frac{588}{T}.$$

- a) Donner l'expression de $K^0(T)$.

- b) Calculer x_{N} pour $p_{\text{N}_2} = 1 \text{ bar}$ à 1 550 °C.

- c) En déduire le pourcentage massique d'azote dans le fer.

Niveau 2

Ex. 14 La synthèse de l'eau

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse parfaite :



L'affinité standard de cette réaction est :

$$\Delta_f^0(T) = 495\,000 - 7,8T \ln T - 33T - 0,01T^2 \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- 1) Exprimer $\Delta_f H^0(T)$, $\Delta_f S^0(T)$, $\Delta_f C_p^0(T)$ et $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T)$. On rappelle que quelle que soit T :

$$\mu_{\text{O}_2}^0 = \mu_{\text{H}_2}^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- 2) Faire les applications numériques à 1 500 K et à 3 000 K.

- 3) Calculer $K^0(1\,500 \text{ K})$ et $K^0(3\,000 \text{ K})$.

Commenter les résultats obtenus.

- 4) On mélange à la température T , sous la pression totale de 1 bar : n_1 mole de H_2 ; n_2 mole de O_2 et n_3 mole de H_2O .

Calculer l'affinité chimique de ce mélange dans les cas suivants :

- a) $T = 1\,500 \text{ K}$, $n_1 = n_2 = n_3 = \frac{1}{3} \text{ mol}$.

- b) $T = 1\,500 \text{ K}$, $n_1 = n_2 = \frac{1}{20} \text{ mol}$, $n_3 = \frac{9}{10} \text{ mol}$.

- c) $T = 3\,000 \text{ K}$, $n_1 = \frac{2}{30} \text{ mol}$, $n_2 = \frac{1}{30} \text{ mol}$,

$$n_3 = \frac{9}{10} \text{ mol}.$$

En déduire le sens d'évolution de chaque mélange.

- 5) Donner les compositions du système lorsque l'équilibre est atteint.

Ex. 15 Dissociation du carbonate de calcium



Données thermodynamiques à 298 K (on considère C_p^0 indépendant de T) :

Composé	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$C_p^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	111	48	37,1
$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1 207	-635,09	-393,51
$S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	92,8	38,1	213,68

1) Donner les expressions de $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.

2) Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

3) Calculer p_{CO_2} à l'équilibre à 1 100 K.

4) Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, préalablement vidé d'air, on introduit $n \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ à $T = 1 100 \text{ K}$.

a) $n = 0,01 \text{ mol}$; déterminer la composition et calculer l'affinité du système dans son état final.

b) $n = 0,1 \text{ mol}$; même question.

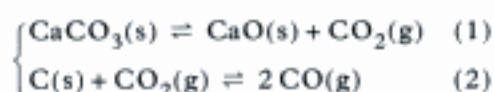
c) Au système final précédent, on ajoute $0,1 \text{ mol}$ de CO_2 .

Quelle est la nouvelle affinité du système avant réaction ? Que peut-on en déduire ?

Quelle est l'affinité dans l'état final ?

5) Nouvelle expérience à $T = 1 100 \text{ K}$ avec un récipient de volume V variable. On introduit dans le récipient initialement vide $n = 0,1 \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Donner l'allure de la courbe $p = f(V)$.

6) $V = 10 \text{ L}$, $T = 1 100 \text{ K}$; on introduit $n \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $0,2 \text{ mol}$ de carbone solide. Il se produit alors les deux équilibres :



La pression totale est égale à $p = 2,25 \text{ bar}$.

En déduire $K_2^0(1 100 \text{ K})$. Quelle quantité minimale de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ a-t-il fallu introduire pour que les deux équilibres coexistent ?

Ex. 16 Synthèse du diméthyléther

Le diméthyléther peut être obtenu grâce aux transformations suivantes :



$$K_1^0(600 \text{ K}) = 1,53 \cdot 10^{-3}$$



$$K_2^0(600 \text{ K}) = 10,6$$

On part de 1 mole de CH_3Cl et de 1 mole de H_2O , l'équilibre étant réalisé sous $p = 1 \text{ bar}$.

Déterminer les quantités de matière à l'équilibre en notant ξ_1 la quantité d'acide chlorhydrique HCl et ξ_2 la quantité de méthoxyméthane $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ à l'équilibre.

Donnée : $\xi_2 = 0,009 4 \text{ mol}$.

Ex. 17 Superposition de deux équilibres

À 1 100 K la constante de l'équilibre :



est $K_1 = 10$.

À cette même température, la constante de l'équilibre :



est $K_2 = 1$.

Dans une enceinte à $T = 1 100 \text{ K}$ et sous une pression constante P de 100 kPa , on introduit $1 000 \text{ g}$ de carbone et m grammes d'eau. On appelle a la quantité de carbone introduite dans l'enceinte, n la quantité d'eau ajoutée et x la quantité de monoxyde de carbone présent à l'équilibre quand le carbone est sur le point de disparaître.

a) À l'aide d'équations de conservation de la matière et des constantes d'équilibre, établir une relation ne contenant que les variables a et x .

b) Calculer la masse minimum d'eau (m_{\min}) qu'il faut ajouter pour que le carbone soit sur le point de disparaître.

Ex. 18 Synthèse de l'ammoniac

Une enceinte maintenue à la température constante de 400 K est divisée en deux compartiments de volumes égaux (à 1 L) contenant l'un du diazote sous une pression de 1 bar , l'autre du dihydrogène sous une pression de 3 bar .

On ouvre la séparation entre les deux compartiments, l'équilibre $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ s'établit en présence d'un catalyseur solide.

a) Déterminer les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

b) Calculer ΔG , ΔH et ΔS associées à la transformation qui se produit lors de la réunion des deux compartiments ; état initial : N_2 et H_2 isolés ; état final : état d'équilibre calculé dans a).

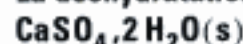
Données :

$$\Delta_f H^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entropies molaires standard en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\text{N}_2 : 191,5 ; \text{H}_2 : 130,6 ; \text{NH}_3 : 192,3$$

Ex. 19 La déshydratation du gypse



Elle s'effectue selon l'équation bilan :



- 1) Calculer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r U^0$ à 298 K.
- 2) Calculer l'affinité chimique du système à 298 K sous 1 bar. Conclure.
- 3) Donner les expressions de $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$.
- 4) Calculer la température d'inversion de cet équilibre en prenant les valeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à 298 K.
- 5) On donne $K^0(375 \text{ K}) = 0,25$. Un récipient initialement vide de volume $V = 20 \text{ L}$ contient 0,5 mol de gypse à 375 K.
- a) Quelle est la composition du système à l'équilibre ?
- b) Quelle est la valeur de V pour laquelle la dissociation serait totale ?
- 6) CaSO_4 existe sous la forme de deux variétés allotropiques α et β .

Pour l'équilibre $\text{CaSO}_4(\alpha) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\beta)$, on donne :

$$\Delta_r G^0(T) = 4\,857,6 - 8T + 1,2T \ln T \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- a) Quelle est la variété stable à 298 K sous 1 bar ?
- b) Calculer pour $\text{CaSO}_4(\beta)$ à 298 K : $\Delta_r H^0$, S^0 et C_p^0 .

Données à 298 K :

Composé	Gypse(s)	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_r H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2 022,6	-1 425,3	-241,8
$S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	194,1	108,4	188,7
$C_p^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	186,0	100,2	33,6

(ESTP ENSAM)

Indications

Ex. 1

Utiliser les relations liant les grandeurs standard de réaction et la température.

Ex. 2

Mélange homogène de corps purs liquides, donc :

$$a_B = x_B.$$

Ex. 3

Calculer le quotient de réaction, puis la valeur de l'affinité chimique du système et conclure.

Ex. 4

d) À partir d'un bilan effectué sur les deux équations, en commençant par celle qui est la plus avancée, tenir compte des deux avancements de réaction ξ et ξ' pour obtenir les quantités de matière, puis les remplacer dans les expressions des deux constantes qui doivent être satisfaites conjointement.

Ex. 5

2) b) Pour calculer l'affinité, il faut tenir compte des quantités de matière initiales, avant réaction éventuelle.

Ex. 10

Décomposer l'équation bilan en une somme de réactions dont les constantes d'équilibre sont connues ; on a alors :

$$K^0 = \prod_{i=1}^{i=n} K_i^0.$$

Ex. 11

Exprimer $K^0(T)$, puis la fraction molaire de l'oxygène dissous dans l'eau. Trouver la relation entre la concentration et la fraction molaire ; un litre d'eau contient 55,55 moles d'eau. Reporter dans $K^0(T)$ en tenant compte du passage de \log_{10} à \ln .

Ex. 12

$\text{CuO}(\text{s})$ se dissocie en $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et dioxygène gazeux. À l'aide des constantes d'équilibre calculées à deux températures, trouver l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de T .

Ex. 14

Par le calcul, vous devez trouver qu'à 3 000 K, il s'agit d'un équilibre chimique, alors qu'à 1 500 K la réaction est totale et se poursuit jusqu'à disparition du réactif limitant.

Ex. 15

6) Chaque constante doit être vérifiée, donc la pression partielle en CO_2 est imposée par K_1^0 . Faire un bilan matière à l'équilibre en utilisant deux avancements de réaction distincts et en commençant par la réaction la plus avancée.

Ex. 18

b) Écrire séparément les enthalpies libres du système avant et après réaction, sachant que l'état final est un état d'équilibre. Dans G_f , on peut faire apparaître un terme, facteur de ξ_{eq} , qui est nul, ce qui simplifie les calculs.

Solutions des exercices

Vrai ou faux ?

Exercice 1



On peut utiliser de manière indifférente $\Delta^0(T)$ ou $\Delta_r G^0(T)$, mais attention au signe moins.

a) **Faux** : $\Delta_r H^0(T) = T^2 \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta^0(T)}{T} \right) \right]$.

$$\Delta_r H^0(T) = 88\,500 - 30,9T + 1,48 \cdot 10^{-2}T^2 - 2,6 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\Delta_r H^0(298\text{ K}) = +80,54\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) **Faux** : $\Delta_r S^0(T) = \frac{d\Delta^0(T)}{dT}$.

$$\Delta_r S^0(T) = -30,9 - 30,9 \ln T + 2,96 \cdot 10^{-2}T - 3,9 \cdot 10^{-6}T^2 + 342$$

$$\Delta_r S^0(298\text{ K}) = 143,5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) **Vrai** : $\Delta_r C_p^0(T) = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT}$.

$$\Delta_r C_p^0(T) = -30,9 + 2,96 \cdot 10^{-2}T - 7,8 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\Delta_r C_p^0(298\text{ K}) = -22,8\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

d) **Vrai** : $\Delta^0(298\text{ K}) = -37\,764\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2

a) **Faux**.

b) **Vrai**.

	Acide	+	alcool	$\frac{1}{2}$	ester	+	eau	
État initial	1		1		0		0	mol
État d'équilibre	$\frac{1}{3}$		$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		$\frac{2}{3}$	mol

Il s'agit d'un mélange homogène de liquides purs pour lequel la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^0 = \frac{x_{\text{ester}} x_{\text{eau}}}{x_{\text{alcool}} x_{\text{acide}}}.$$

$$n_T = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{2}{3} = 2 \text{ moles, d'où } x_{\text{ester}} = x_{\text{eau}} = \frac{\frac{2}{3}}{2} = \frac{1}{3} \text{ et } x_{\text{alcool}} = x_{\text{acide}} = \frac{\frac{1}{3}}{2} = \frac{1}{6}.$$

$$\text{D'où : } K^0 = \left(\frac{1}{3} \right)^2 \times 6^2 = 4.$$

c) **Faux** : puisque l'on considère le mélange équimolaire, Q_r est égal à 1, d'où :

$$\Delta = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q_r} \right) = RT \ln \left(\frac{4}{1} \right) > 0.$$

d) **Faux** : L'affinité chimique étant positive, le système évolue dans le sens 1.

Exercice 3

a) **Faux** :

$$\Delta^0(723 \text{ K}) = -65\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \text{d'où} \quad K^0(723 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-65\,000}{8,314 \times 723}\right) = 2 \cdot 10^{-5}.$$

$$Q_r(p, T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^0)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}, \quad \text{ces pressions étant envisagées dans l'état initial.}$$

$$x_{\text{NH}_3} = x_{\text{H}_2} = x_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \Rightarrow p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \times 500 \text{ bar}.$$

$$\text{D'où :} \quad Q_r(723 \text{ K}) = 3,6 \cdot 10^{-5} \neq K^0(723 \text{ K}).$$

Le système n'est pas à l'équilibre.

b) **Vrai** : si on calcule la valeur numérique de l'affinité chimique initiale :

$$\Delta(723 \text{ K}) = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right) = 8,314 \times 723 \ln\left(\frac{2}{3,6}\right) = -3\,533 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'affinité étant négative, le système évolue dans le sens 2.

c) **Faux** :

	N_2	+	3 H_2	\rightleftharpoons	2 NH_3	$(n_T)_g$	
État initial	1		1		1	3	mol
État d'équilibre	$1 + \xi$		$1 + 3\xi$		$1 - 2\xi$	$3 + 2\xi$	mol

Nous savons, grâce au calcul précédent, que le système évolue par disparition d'ammoniac (sens 2), donc par apparition de N_2 et de H_2 .

$$K^0(723 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-5} = \frac{\left(\frac{1-2\xi}{3+2\xi}\right)^2}{\left(\frac{1+\xi}{3+2\xi}\right)\left(\frac{1+3\xi}{3+2\xi}\right)^3} \left(\frac{p^0}{p}\right)^2 = \frac{(1-2\xi)^2(3+2\xi)^2}{(1+\xi)(1+3\xi)^3} \times \left(\frac{1}{500}\right)^2;$$

$$\text{d'où : } \xi = 0,0479 \text{ mol et } n_{\text{NH}_3} \text{ à l'équilibre} = 1 - 2\xi = 1 - 2 \times 0,0479 = 0,904 \text{ mol}.$$

Exercices de niveau 1

Exercice 4

a) Acide propanoïque : A_1 ; propanoate d'éthyle : E_1 ; éthanol : ROH ; eau : H_2O .

	A_1	+	ROH	\rightleftharpoons	E_1	+	H_2O
$\xi = 0$	1		0,5		0		0
$\xi_{\text{éq}}$	$1 - \xi_{\text{éq}}$		$0,5 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

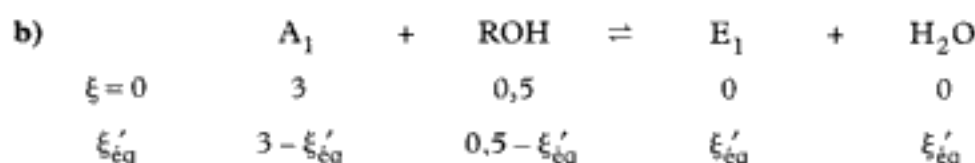


Ces quatre composés liquides forment une solution idéale, leurs activités sont égales à leurs fractions molaires.

$$K_1^0 = \frac{x_{E_1} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{A_1} x_{\text{ROH}}} = \frac{\xi_{\text{éq}}^2}{(1 - \xi_{\text{éq}})(0,5 - \xi_{\text{éq}})}.$$

À l'équilibre, il reste 0,55 mole de A_1 , d'où $\xi_{\text{eq}} = 1 - 0,55 \text{ mol} = 0,45 \text{ mol}$,
d'où :

$$K_1^0 = 7,36.$$



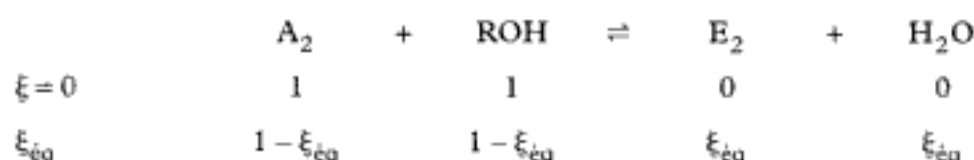
$$\xi'_{\text{eq}} \text{ est solution de : } K_1^0 = 7,36 = \frac{\xi'^2_{\text{eq}}}{(3 - \xi'_{\text{eq}})(0,5 - \xi'_{\text{eq}})} ;$$

$$\text{d'où : } \xi'_{\text{eq}} = 0,487 \text{ mol.}$$

Fractions molaires des composants à l'équilibre :

$$x_{A_1} = \frac{3 - 0,487}{3,5} = 0,718 ; x_{ROH} = \frac{0,5 - 0,487}{3,5} = 3,71 \cdot 10^{-3} ; x_{E_1} = x_{H_2O} = \frac{0,487}{3,5} = 0,139.$$

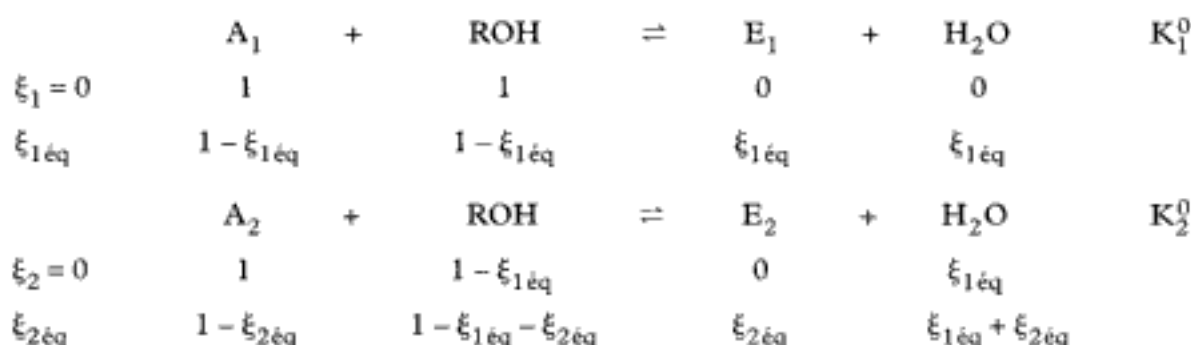
c) Acide éthanoïque : A_2 ; éthanoate d'éthyle : E_2 .



$$K_2^0 = \frac{x_{E_2} x_{H_2O}}{x_{A_2} x_{ROH}}, \text{ or : } 1 - \xi_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \frac{2}{3} \text{ mole,}$$

$$\text{d'où : } K_2^0 = 4.$$

d) Les deux équilibres s'établissent indépendamment l'un de l'autre en consommant l'alcool. Nous posons que l'état d'équilibre du premier équilibre sert d'état initial au deuxième équilibre. Écrivons les différents bilans de matière en mole :



D'où les quantités de matière à l'équilibre :

$$n_{A_1} = 1 - \xi_{1\text{eq}} ; n_{ROH} = 1 - \xi_{1\text{eq}} - \xi_{2\text{eq}} ; n_{A_2} = 1 - \xi_{2\text{eq}} ;$$

$$n_{E_1} = \xi_{1\text{eq}} ; n_{E_2} = \xi_{2\text{eq}} ; n_{H_2O} = \xi_{1\text{eq}} + \xi_{2\text{eq}}.$$

$$K_1^0 = \frac{\xi_{1\text{eq}}(\xi_{1\text{eq}} + \xi_{2\text{eq}})}{(1 - \xi_{1\text{eq}})(1 - \xi_{1\text{eq}} - \xi_{2\text{eq}})} = 7,36 ; K_2^0 = \frac{\xi_{2\text{eq}}(\xi_{1\text{eq}} + \xi_{2\text{eq}})}{(1 - \xi_{2\text{eq}})(1 - \xi_{1\text{eq}} - \xi_{2\text{eq}})} = 4.$$

La résolution de ce système fournit : $\xi_{1\text{eq}} = 0,512 \text{ mol}$ et $\xi_{2\text{eq}} = 0,363 \text{ mol}$.

Connaissant $\xi_{1\text{eq}}$ et $\xi_{2\text{eq}}$, on en déduit la composition du système à l'équilibre :

$$n_{H_2O} = 0,875 \text{ mol} ; n_{A_1} = 0,488 \text{ mol} ; n_{ROH} = 0,125 \text{ mol} ;$$

$$n_{E_1} = 0,512 \text{ mol} ; n_{A_2} = 0,637 \text{ mol} ; n_{E_2} = 0,363 \text{ mol}.$$

Exercice 5

$$\begin{aligned}
 1) \text{ a) } \Delta_r H^0 &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0 = -52,3 + 241,8 - 235,1 = -45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \\
 \Delta_r S^0 &= \sum_B \nu_B S_B^0 = -219,5 - 188,7 + 282,7 = -125,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \\
 \Delta_r G^0(298 \text{ K}) &= \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^0(298 \text{ K}) = -45\,600 - 298 \times (-125,5) \\
 \Delta_r G^0(298 \text{ K}) &= -8\,201 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

$$b) K^0(298 \text{ K}) = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^0(298 \text{ K})}{8,314 \times 298} \right) = 27,39 .$$

Pour obtenir $K^0(573 \text{ K})$, utilisons la relation de Van't Hoff sous sa forme intégrée :

$$\ln \left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) .$$

Application numérique : $T_1 = 298 \text{ K}$; $T_2 = 573 \text{ K}$; $K^0(T_1) = 27,39$.

$$K^0(573 \text{ K}) = 4 \cdot 10^{-3} .$$

 On peut aussi utiliser $\Delta_r G^0(573 \text{ K}) = \Delta_r H^0 - 573 \Delta_r S^0$, puis $K^0(573 \text{ K}) = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^0(573 \text{ K})}{8,314 \times 573} \right)$.

2) a)

	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(n_T)_g$	
État initial	2		2		0	4	mol
État d'équilibre	$2 - \xi_{\text{eq}}$		$2 - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}	$4 - \xi_{\text{eq}}$	mol

$$K^0(T) = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} p^0}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} p^0} = \frac{\xi_{\text{eq}} (4 - \xi_{\text{eq}})}{(2 - \xi_{\text{eq}})^2} \times \frac{p^0}{p} .$$

Application numérique : $p = 70 \text{ bar}$; $K^0(573 \text{ K}) = 4 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 0,232 \text{ mol}$.

b) Quantités de matière après ajout de 1 mol d'eau :

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 - 0,232 = 1,768 \text{ mol} ; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1,768 + 1 = 2,768 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 0,232 \text{ mol} ; \quad (n_T)_g = 4,768 \text{ mol} .$$

$$Q_r(573 \text{ K}) = \frac{0,232 \times 4,768}{1,768 \times 2,768} \times \frac{1}{70} = 3,23 \cdot 10^{-3} .$$

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q_r} \right) = 8,314 \times 573 \ln \left(\frac{4 \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3}} \right) = 1\,018 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} : \quad \mathcal{A} > 0 .$$

Après addition d'eau, le système évolue dans le sens 1.

3) a) Rendement en éthanol : $r = \frac{\text{quantité d'éthanol obtenu}}{\text{quantité initiale d'éthylène}}$.

$$b) r = \frac{\xi_{\text{eq}}}{2} = 0,116 \text{ soit } 11,6 \% .$$

c)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(n_T)_g$	
État initial	1		n		0	$1 + n$	mol
État d'équilibre	$1 - \xi$		$n - \xi$		ξ	$1 + n - \xi$	mol

$$K^0(573 \text{ K}) = 4 \cdot 10^{-3} = \frac{\xi(n+1-\xi)}{(1-\xi)(n-\xi)} \times \frac{1}{70}.$$



Quand n est très grand devant 1, les deux termes $n+1-\xi$ et $n-\xi$ sont équivalents, donc leur rapport tend vers 1.

$$\text{D'où : } 4 \cdot 10^{-3} \times 70 = \frac{\xi_{\text{lim}}}{1-\xi_{\text{lim}}}, \text{ soit } \xi_{\text{lim}} = 0,219 \text{ mol.}$$

$$\text{Rendement limite : } r_{\text{lim}} = \frac{\xi_{\text{lim}}}{1} = 0,219 \text{ soit } \mathbf{21,9 \%}.$$

Exercice 6

$$\text{a) } \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 2 \times 90\,250 - T(2 \times 210,5 - 205 - 191,5)$$

$$\Delta_r G^0(T) = 180\,500 - 24,5T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K_1^0$$

$$\text{D'où : } \ln K_1^0 = 2,947 - \frac{21\,710}{T}.$$

$$\text{b) } K_1^0(2\,500 \text{ K}) = 3,2 \cdot 10^{-3}.$$

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	2 NO	$(n_T)_g$	
État initial	4		1			5	mol
Avancement ξ_{eq}	$4 - \xi_{\text{eq}}$		$1 - \xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$	5	mol

$$K_1^0 = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} \times p_{\text{O}_2}} = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2}{(4-\xi_{\text{eq}})(1-\xi_{\text{eq}})}.$$

$$\xi_{\text{eq}} = 0,0546 \text{ mol ; } (x_{\text{NO}})_{\text{eq}} = \frac{2\xi_{\text{eq}}}{5} = 0,0218.$$

c) Par refroidissement à 500 K, le système devrait évoluer dans le sens exothermique, sens 2, il devrait donc y avoir **reformation de N_2 et de O_2** .

d) La **trempe** du système réactionnel en équilibre ne modifie pas sa composition et NO garde à peu près la même fraction molaire dans les gaz d'échappement.

$$\text{e) } \Delta_r G^0(T) = (33\,200 - 90\,250) - T(240 - 210,5 - 0,5 \times 205)$$

$$\Delta_r G^0(T) = -57\,050 + 73T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^0(500 \text{ K}) = -20\,550 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ d'où } K_2^0(500 \text{ K}) = \exp\left(\frac{20\,550}{500 \times 8,314}\right) = \mathbf{140}.$$

NO s'oxyde partiellement en NO_2 à 500 K ; pour augmenter la valeur de la constante, il faudrait diminuer T.

Exercice 7

$$\text{a) } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\ell) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, \ell) = 117 - 80 = +37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, \text{g}) - \Delta_f G^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, \ell) = 123 - 120 = 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- b)  Le thiophène liquide est un corps pur, son activité est égale à 1.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad \text{avec} \quad K^0 = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, g}}{p^0}.$$

D'où :
$$p_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, g} = p^0 \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = p^0 \exp\left(\frac{-3\,000}{8,314 \times 298}\right).$$

Pression de vapeur saturante du thiophène liquide à 298 K : $p = 0,298$ bar .

c)
$$\Delta_r S^0 = S^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, g) - S^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, \ell) = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = \frac{37\,000 - 3\,000}{298}.$$

$$\Delta_r S^0 = 114,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'où :
$$S^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, g) = 114,1 + 180 = 294,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- d) $1 \text{ C}_4\text{H}_4\text{S} \rightarrow 1 \text{ SO}_2$ par combustion.

$$n(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) = 10^6 \times \frac{0,5}{100} \times \frac{1}{84} = 59,52 \text{ mol}.$$

D'où :
$$m(\text{SO}_2) = 59,52 \times 64 = 3\,810 \text{ g}.$$

e)
$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{S}) + \Delta_f H^0(\text{C}_4\text{H}_{10}) - \Delta_f H^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, g) = -21 - 127 - 117 = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{S}) + \Delta_f G^0(\text{C}_4\text{H}_{10}) - \Delta_f G^0(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}, g) = -32 - 14 - 123 = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$K_1^0(298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^0}{298R}\right) = 4,2 \cdot 10^{29}.$$

- f) Si l'on suppose que $\Delta_r H_1^0$ est indépendant de la température, on peut utiliser la relation :

$$\ln\left(\frac{K_1^0(700 \text{ K})}{K_1^0(298 \text{ K})}\right) = \frac{\Delta_r H_1^0}{R} \left(-\frac{1}{700} + \frac{1}{298}\right) \Rightarrow K_1^0(700 \text{ K}) = 886.$$

- g) On se place à $T_2 > 700 \text{ K}$ car $K_1^0(T_2) < K_1^0(700 \text{ K})$.

Par définition, le taux de transformation τ est égal à $\frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}$.

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$+ 4 \text{ H}_2$	\rightleftharpoons	C_4H_{10}	$+ \text{H}_2\text{O}$	$(n_T)_g$	
Bilan initial	n_0	$6n_0$		0	0	$7n_0$	mol
Bilan pour $\xi_{\text{éq}}$	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$	$6n_0 - 4\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$7n_0 - 3\xi_{\text{éq}}$	mol
En fonction de τ	$n_0(1 - \tau)$	$n_0(6 - 4\tau)$		$n_0\tau$	n_0	$n_0(7 - 3\tau)$	mol

Il reste 0,1 % de la quantité initiale de thiophène :

$$1 - \tau = \frac{0,1}{100} \Rightarrow \tau = 0,999.$$

Expression de K_1^0 en fonction de τ :

$$K_1^0 = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_{10}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} p_{\text{H}_2}^4} = \frac{n_T^3 (n_0 \tau)^2}{n_0 (1 - \tau) [n_0 (6 - 4\tau)]^4} \times \frac{(p^0)^3}{p^3}.$$

$$K_1^0 = \frac{(p^0)^3}{p^3} \times \frac{(7 - 3\tau)^3 \tau^2}{(1 - \tau)(6 - 4\tau)^4} = 12 \Rightarrow p = 6,92 \text{ bar}.$$

h) $p = 40 \text{ bar}$; $K_1^0 = 12$; réactifs en proportions stœchiométriques :

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	+	4 H_2	\rightleftharpoons	C_4H_{10}	+	H_2S	$(n_{\text{T}})_{\text{g}}$	
Bilan initial	1		4		0		0	5	mol
Bilan pour ξ'_{eq}	$1 - \xi'_{\text{eq}}$		$4 - 4\xi'_{\text{eq}}$		ξ'_{eq}		ξ'_{eq}	$5 - 3\xi'_{\text{eq}}$	mol

$$K_1^0 = \frac{(p^0)^3 (5 - 3\xi'_{\text{eq}})^3 \times \xi'^2_{\text{eq}}}{p^3 (1 - \xi'_{\text{eq}})(4 - 4\xi'_{\text{eq}})^4} \Rightarrow \xi'_{\text{eq}} = 0,944 \text{ mol}.$$

Fraction molaire du thiophène à l'équilibre : $x = \frac{(1 - \xi'_{\text{eq}})}{(5 - 3\xi'_{\text{eq}})} = 0,026$ soit 2,6 %.

Exercice 8

a) $\Delta_r G_1^0(T) = -188\,000 + 179,2T$ de la forme $A + BT$ avec $A = \Delta_r H_1^0(T)$ et $B = -\Delta_r S_1^0(T)$, d'où :

$$\Delta_r H_1^0(T) = -188\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r S_1^0(T) = -179,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) La diminution de la quantité de matière gazeuse implique une diminution de l'entropie de réaction ($\Delta_r S^0 < 0$) :

$$\Delta_r S^0(T) = 2S^0(\text{SO}_3, \text{g}, T) - S^0(\text{O}_2, \text{g}, T) - 2S^0(\text{SO}_2, \text{g}, T).$$

c) Un catalyseur **ne modifie pas** un état d'équilibre, il permet seulement de l'obtenir plus rapidement.

$$K_1^0(740 \text{ K}) = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 p^0}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^0(740 \text{ K})}{740R}\right).$$

Application numérique : $\Delta_r G_1^0(740 \text{ K}) = -55\,390 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$K_1^0(740 \text{ K}) = \exp\left(\frac{55\,390}{740 \times 8,314}\right) = 8\,127.$$

d)	2 SO_2	+	O_2	=	2 SO_3	$(n_{\text{T}})_{\text{g}}$	
	n_1		n_1		0	$6n_1$	mol
	$n_1 - 2\xi_{\text{eq}}$		$n_1 - \xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$	$6n_1 - \xi_{\text{eq}}$	mol

• Le réactif limitant est le **dioxyde de soufre**.

• Rendement = $\frac{\text{quantité de SO}_3 \text{ obtenu}}{\text{quantité de SO}_2 \text{ initial}} = \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_1}$.

$$\frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_1} = 0,9 \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 0,45n_1, \text{ d'où à l'équilibre :}$$

$$n_{\text{SO}_2} = 0,1n_1 ; n_{\text{O}_2} = 0,55n_1 ; n_{\text{SO}_3} = 0,9n_1 ; (n_{\text{T}})_{\text{g}} = 5,55n_1.$$

On en déduit : $p_{\text{SO}_2} = \frac{0,1}{5,55} p$; $p_{\text{O}_2} = \frac{0,55}{5,55} p$; $p_{\text{SO}_3} = \frac{0,9}{5,55} p$.

$$K_1^0(740 \text{ K}) = 8\,127 = \frac{0,9^2 \times 5,55}{0,1^2 \times 0,55} \times \frac{p^0}{p} \Rightarrow p = 0,1 \text{ bar}.$$

Exercice 9

- a) $Z(g) = E(g)$ et $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$.

$$\Delta_r G^0(573K) = -3\,765 - 573 \times 2,5 = -5\,197,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$K^0(573K) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(573K)}{573R}\right) = 3.$$

Lorsque l'équilibre est atteint, nous avons les relations :

$$K^0(573K) = \frac{p_E}{p_Z} = 3 \quad \text{et} \quad p_E + p_Z = 1.$$

D'où : $p_E = 0,75 \text{ bar}$ et $p_Z = 0,25 \text{ bar}$.

Or $\frac{p_E}{p_Z} = \frac{x_E}{x_Z} \frac{p}{p} = \frac{x_E}{x_Z} = \frac{0,75}{0,25}$ et $x_E + x_Z = 1$.

On en déduit $x_Z = 0,25$ et $x_E = 0,75$.

- b) Utilisons la relation de l'isobare de Van't Hoff : $\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$.

Si $T_1 < T_2$: $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$, or $\Delta_r H^0 < 0$ donc $\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right)$ est négatif, c'est-à-dire $K^0(T_2) < K^0(T_1)$.

Quand la température augmente, la constante de la réaction diminue, et le **pourcentage de E diminue, alors que celui de Z augmente**.

- c) Quand T augmente, $K^0(T)$ diminue ; $\Delta_r G^0(T)$ devient de plus en plus négatif et $\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}$ augmente.

Exercice 10

- a) L'équation bilan fournie peut être considérée comme la somme des équations bilan des réactions suivantes :



- b) Il faut calculer l'affinité chimique du système :



$\mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right)$ avec $Q_r = \prod_B (a_B)^{\nu_B}$ avec a_B : activité des différentes espèces hors équilibre.




$$K^0 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{c^0} \times \frac{p^0}{p_{\text{CO}_2, \text{g}}} \Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})] = c^0 \times 3 \cdot 10^{-2} \times 0,04 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$Q = \frac{c_0^4}{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{1}{1,2 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^{-3} (10^{-14} + 6,75)^2} = 8,78 \cdot 10^{19}.$$

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{5}{8,78} \right) < 0.$$

L'affinité chimique du système est négative, **le système évolue dans le sens 2**, sans formation de tartre dentaire.

Exercice 11

- a)  Il faut d'abord calculer $\ln K^0(T)$.
Connaissant $\ln K^0(T)$, on en déduit $\Delta_r G^0(T)$, puis $\Delta_r S^0(T)$, puis $\Delta_r H^0(T)$.

$$\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{dissous}) : K^0(T) = \frac{[\text{O}_2]}{c^0} \times \frac{p^0}{p_{\text{O}_2}}.$$

$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V}$, donc pour $V = 1 \text{ L}$ de solution, n_{O_2} et $[\text{O}_2]$ sont mesurés par le même nombre.

La fraction molaire est : $x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2}} \approx \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$ car $n_{\text{H}_2\text{O}} \gg n_{\text{O}_2}$.

Or 1 L d'eau contient $\frac{1\,000}{18} = 55,5 \text{ mol}$ d'eau.

D'où $x_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]}{55,5}$, soit $\ln [\text{O}_2] = \ln x_{\text{O}_2} + \ln 55,5$.

Avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p^0 = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, on obtient :

$$\ln K^0(T) = \ln x_{\text{O}_2} + \ln 55,5 = \frac{9\,834,6}{T} + 28,1918 \ln T - 204,296 + 4,016.$$

$$\ln K^0(T) = \frac{9\,834,6}{T} + 28,1918 \ln T - 200,28.$$

D'où :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T) = -81\,764 - 234,38T \ln T + 1\,665,1T \text{ (en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta_r S^0(T) = -\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -1\,665,1 + 234,38(1 + \ln T) = 234,38 \ln T - 1\,430,7$$

(en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T) = -81\,764 + 234,38T \text{ (en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

- b) $\Delta_r G^0(293 \text{ K}) = 16\,034 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où :

$$[\text{O}_2, 293 \text{ K}] = \exp \left(\frac{-16\,034}{8,314 \times 293} \right) = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$\Delta_r G^0(313 \text{ K}) = 17\,865 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où :

$$[\text{O}_2, 313 \text{ K}] = \exp \left(\frac{-17\,865}{8,314 \times 313} \right) = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solubilité d'un gaz dans l'eau pure diminue lorsque la température augmente.

Exercice 12

- a) Ramenée à une mole de dioxygène, la dissociation de CuO(s) est traduite par l'équation bilan :



$$K^0(T) = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}} a_{\text{O}_2}}{a_{\text{CuO}}^4}; \text{ or CuO et Cu}_2\text{O sont deux solides non miscibles donc}$$

$$a_{\text{CuO}} = a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1.$$

$$\text{D'où : } K^0(T) = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

- b) Grâce aux deux valeurs de p_{O_2} à l'équilibre pour les deux températures données, nous accédons à $\Delta_r G^0(1\,200\text{ K})$ et $\Delta_r G^0(1\,300\text{ K})$.

On peut supposer que $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de T de la forme : $\Delta_r G^0(T) = A + BT$.

$$\begin{aligned} \text{À } 1\,200\text{ K, } p_{\text{O}_2} = 0,0299\text{ bar : } \Delta_r G^0(1\,200\text{ K}) &= -RT \ln p_{\text{O}_2} = -8,314 \times 1\,200 \times \ln 0,0299. \\ &= +35\,017\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{À } 1\,300\text{ K, } p_{\text{O}_2} = 0,2206\text{ bar : } \Delta_r G^0(1\,300\text{ K}) = +16\,336\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Calcul des coefficients A et B : } \begin{cases} 35\,017 = A + 1\,200B \\ 16\,336 = A + 1\,300B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} A = 259\,190\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ B = -186,81\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\Delta_r G^0(T) = 259\,190 - 186,81T \text{ (en J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

- c) $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln p_{\text{O}_2}$ avec p_{O_2} en bar.

$$\text{Application numérique : à } 1\,150\text{ K, } p_{\text{O}_2} = 9,66 \cdot 10^{-3}\text{ bar ;}$$

$$\text{à } 1\,250\text{ K, } p_{\text{O}_2} = 8,45 \cdot 10^{-2}\text{ bar}.$$

- d) $\Delta_r G^0(T) = \Delta_f G^0(\text{O}_2, T) + 2\Delta_f G^0(\text{Cu}_2\text{O}, T) - 4\Delta_f G^0(\text{CuO}, T).$

 On a toujours $\Delta_f G^0(\text{O}_2, T) = 0\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (convention corps pur simple dans l'état standard).

$$\text{À } 1\,200\text{ K, } \Delta_r G^0(1\,200\text{ K}) = 35\,017\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ d'où :}$$

$$\Delta_f G^0(\text{Cu}_2\text{O}, 1\,200\text{ K}) = -81,95\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On obtient ainsi une valeur approchée à 0,9 % près.

Exercice 13

- a) Pour l'équilibre $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{(g)} = \text{N}_{\text{Fe}, \ell}$: $K^0(T) = \frac{a_{\text{N dans Fe}, \ell}}{a_{\text{N}_2, \text{g}}} = \frac{x_{\text{N}} p^0}{p_{\text{N}_2}}.$

x_{N} : fraction de l'azote atomique dans le fer liquide.

p_{N_2} : pression du diazote au-dessus du fer liquide.

- b) À $1\,550\text{ }^\circ\text{C} = 1\,823\text{ K}$, $\ln K^0(1\,823\text{ K}) = -6,028 - \frac{588}{1\,823} = -6,35,$

$$\text{d'où : } K^0(1\,823\text{ K}) = 1,75 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Si } p_{\text{N}_2} = p^0 = 1\text{ bar, on a } x_{\text{N}} = 1,75 \cdot 10^{-3}.$$

- c) Par définition la fraction massique en azote est : $w_{\text{N}} = \frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{N}} + m_{\text{Fe}}} \approx \frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{Fe}}}.$

La fraction molaire en azote est : $x_N = \frac{n_N}{n_N + n_{Fe}} = \frac{n_N}{n_{Fe}} = \frac{\frac{m_N}{M_N}}{\frac{m_{Fe}}{M_{Fe}}}$.

D'où $x_N = w_N \frac{M_{Fe}}{M_N}$ et $w_N = x_N \frac{M_N}{M_{Fe}}$.

Application numérique : $w_N = 1,75 \cdot 10^{-3} \times \frac{14,0}{55,85} = 4,4 \cdot 10^{-4}$,

$w_N = 0,044 \%$ en masse.

Exercices de niveau 2

Exercice 14

1) Par définition : $\mathcal{A}^0(T) = - \sum_B \nu_B \mu_B^0(T)$.

$\mathcal{A}^0(T) = 2\mu_{H_2}^0 + \mu_{O_2}^0 - 2\mu_{H_2O}^0(T)$; d'où :

$$\mu_{H_2O}^0(T) = - \frac{\mathcal{A}^0(T)}{2}.$$

$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{T^2} = \frac{-495\,000}{T^2} - \frac{7,8}{T} - 0,01$; d'où :

$$\Delta_r H^0 = -495\,000 - 7,8T - 0,01T^2 \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$\Delta_r C_p^0(T) = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = -7,8 - 0,02T$; d'où :

$$\Delta_r C_p^0(T) = -7,8 - 0,02T \text{ en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$\Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r H^0(T) + \mathcal{A}^0(T)}{T} = -7,8(1 + \ln T) - 33 - 0,02T$; d'où :

$$\Delta_r S^0(T) = -40,8 - 7,8 \ln T - 0,02T \text{ en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2) Applications numériques :

$$\text{à } 1\,500 \text{ K : } \begin{cases} \mathcal{A}^0 = 337\,435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H^0 = -529\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = -127,84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r C_p^0 = -37,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} ; \text{ à } 3\,000 \text{ K : } \begin{cases} \mathcal{A}^0 = 118\,651 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H^0 = -608\,400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = -163,25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r C_p^0 = -67,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

3) $K^0(T) = \exp \left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT} \right)$, d'où $K^0(1\,500 \text{ K}) = 5,6 \cdot 10^{11}$ et $K^0(3\,000 \text{ K}) = 116,4$.

La synthèse de l'eau à partir de ses éléments est une réaction totale à 1 500 K et conduit à un équilibre à 3 000 K.

$$4) \mathcal{A}(T) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q_r.$$

$$Q_r = \prod_B a_{B, \text{h.é.}}^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_{B, \text{h.é.}}}{p^0} \right)^{\nu_B}.$$

$p_{B, \text{h.é.}}$: pression partielle de l'espèce gazeuse B hors équilibre.



Dans l'air ambiant : $p = p^0 = 1 \text{ bar}$ et l'on a $p_{B, \text{h.é.}} = x_B p = \frac{n_B}{n_T} p = \frac{n_B}{n_T} p^0$.

$$\text{D'où : } Q_r = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^0}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{n_3^2 n_T}{n_1^2 n_2}.$$

Dans les trois cas envisagés, $n_T = 1 \text{ mole}$, donc :

$$Q_r = \frac{n_3^2}{n_1^2 n_2}.$$

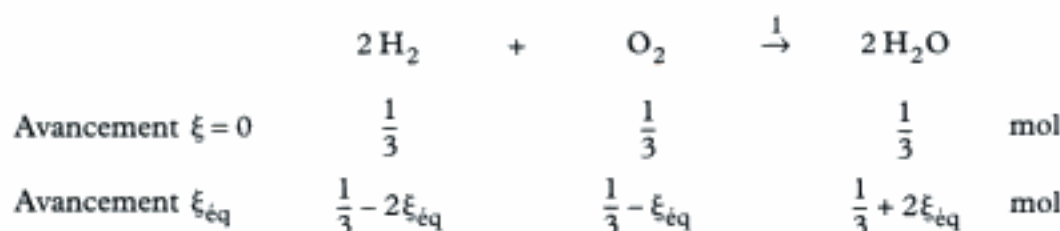
a) $\mathcal{A}_1 = 323\,734 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution du système dans le sens 1.

b) $\mathcal{A}_2 = 227\,983 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution du système dans le sens 1.

c) $\mathcal{A}_3 = -96\,014 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution du système dans le sens 2.

5) Détermination des états d'équilibre.

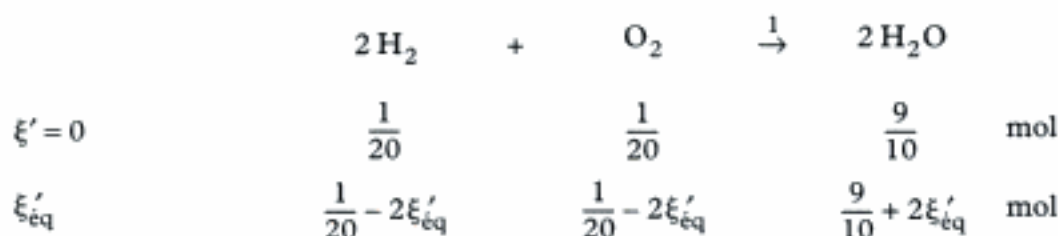
a)



La réaction est totale dans le sens 1 ; le réactif limitant est ici le dihydrogène qui est complètement consommé : $\xi_{\text{éq}} = \frac{1}{6} \text{ mol}$.

$$n_{\text{H}_2, \text{éq}} \approx 0 \text{ mol} ; \quad n_{\text{O}_2, \text{éq}} = \frac{1}{6} \text{ mol} ; \quad n_{\text{H}_2\text{O}, \text{éq}} = \frac{2}{3} \text{ mol}.$$

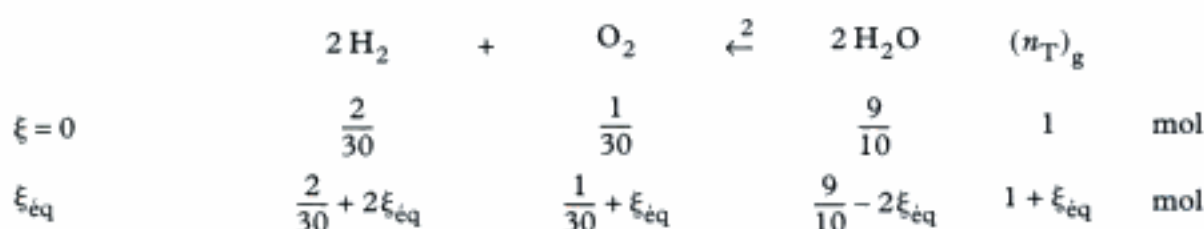
b)



Le dihydrogène est encore le réactif limitant : $\xi'_{\text{éq}} = \frac{1}{40} \text{ mol}$.

$$n'_{\text{H}_2, \text{éq}} = 0 \text{ mol} ; \quad n'_{\text{O}_2, \text{éq}} = \frac{1}{40} \text{ mol} ; \quad n'_{\text{H}_2\text{O}, \text{éq}} = 0,95 \text{ mol}.$$

c)



$$K^0 = 116,4 = \frac{(0,9 - 2\xi_{\text{eq}})^2(1 + \xi_{\text{eq}})}{\left(\frac{2}{30} + 2\xi_{\text{eq}}\right)^2\left(\frac{1}{30} + \xi_{\text{eq}}\right)} ; \quad \text{d'où : } \xi_{\text{eq}} = 0,075 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{H}_2, \text{eq}} \approx 0,218 \text{ mol} ; \quad n_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,109 \text{ mol} ; \quad n_{\text{H}_2\text{O}, \text{eq}} = 0,749 \text{ mol}.$$

Exercice 15

- 1) $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 178,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^0(298 \text{ K}) = 158,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r C_p^0 = -25,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT = 178\,400 - 25,9(T - 298)$$

$$\Delta_r H^0(T) = 186\,118 - 25,9T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 186,1 - 0,025\,9T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT = 158,98 - 25,9 \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

$$\Delta_r S^0(T) = 306,5 - 25,9 \ln T \text{ en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) = 186\,100 - 332T + 25,9T \ln T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- 2)  La température d'inversion T_i d'un équilibre correspond à $\Delta_r G^0(T_i) = 0 \Leftrightarrow K^0(T_i) = 1$.

Pour cet équilibre : $T_i = 1\,266 \text{ K} = 993^\circ \text{C}$,
solution de l'équation $186\,100 - 332T + 25,9 \ln T = 0$.

- 3) $K_1^0 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$ car CaCO_3 et CaO étant deux solides non miscibles :

$$a_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{CaO}} = 1.$$

$$\text{D'où : } p_{\text{CO}_2}(1\,100 \text{ K}) = 0,107 \text{ bar}.$$

- 4) $V = 10 \text{ L}$; $T = 1\,100 \text{ K}$; s'il y a **équilibre**, c'est-à-dire coexistence de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$ alors $p_{\text{CO}_2} = 0,107 \text{ bar}$, c'est-à-dire : $n_{\text{CO}_2} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

a)	CaCO_3	\rightleftharpoons	CaO	+	CO_2	
État initial	0,01		0		0	mol
État d'équilibre	$0,01 - \xi$		ξ		ξ	mol

La valeur maximale de ξ est égale à 0,01 mol, donc le système ne peut pas atteindre un état d'équilibre ($\xi < 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) : tout CaCO_3 se dissocie.

$$\text{État final : } n_{\text{CaCO}_3} = 0 \text{ mol} ; n_{\text{CaO}} = 0,01 \text{ mol} ; n_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ mol}.$$

$$\mathcal{A}_1 = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right) = RT \ln\left(\frac{p_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{p_{\text{CO}_2, \text{h.é.}}}\right) = RT \ln\left(\frac{n_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{n_{\text{CO}_2, \text{h.é.}}}\right).$$

$$\text{D'où : } \mathcal{A}_1 = 1\,435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b)	CaCO_3	\rightleftharpoons	CaO	+	CO_2	
État initial	0,1		0		0	mol
État final	$0,1 - \xi'$		ξ'		ξ'	mol

L'équilibre s'établit avec $\xi' = \xi_{\text{eq}} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

$$\text{État final : } n_{\text{CaCO}_3} = 8,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

État d'équilibre : $\mathcal{A}_2 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) $(n_{\text{CO}_2})_i = 0,1117 \text{ mol}$.

$$\mathcal{A}_3 = 8,314 \times 1\,100 \times \ln\left(\frac{1,17 \cdot 10^{-2}}{0,1117}\right) = -20\,634 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'affinité chimique du système étant négative, il va évoluer dans le sens 2 : formation de CaCO_3 . CO_2 réagit avec CaO ; comme il n'y a que $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de CaO , ce dernier est entièrement consommé.

État final : $n_{\text{CaCO}_3} = 0,1 \text{ mol}$; $n_{\text{CaO}} = 0 \text{ mol}$; $n_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ mol}$.

$$\mathcal{A}_4 = -19\,620 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Seule la réaction dans le sens 2 peut se produire, mais il n'y a plus de CaO .

5) $T = 1\,100 \text{ K}$; $(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = 0,107 \text{ bar}$.

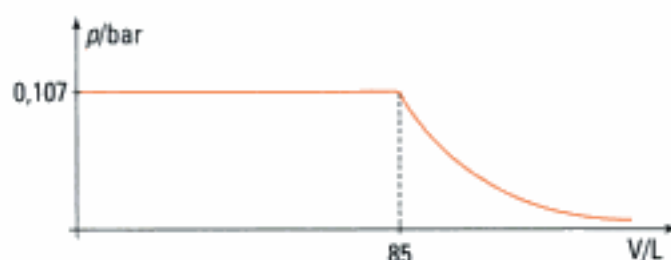
Dès que l'on met CaCO_3 , celui-ci se décompose en CaO et CO_2 tel que $p_{\text{CO}_2} = 0,107 \text{ bar}$.

Cette situation perdure jusqu'à la disparition exacte de $0,1 \text{ mol}$ de CaCO_3 , ce qui donne

$$0,1 \text{ mol de } \text{CO}_2, \text{ soit : } V = \frac{0,1 \times 8,314 \times 1\,100}{0,107 \cdot 10^5}.$$

$$V = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3.$$

Allure de la courbe $p = f(V)$:



6) À $1\,100 \text{ K}$, $(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}$ est fixée par l'équilibre (1) $\Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 0,107 \text{ bar}$.

$$p = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 2,25 \text{ bar} \Rightarrow p_{\text{CO}} = 2,143 \text{ bar}.$$

$$K_2^0 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p^0 p_{\text{CO}_2}} \Rightarrow K_2^0(1\,100 \text{ K}) = 42,9.$$

Les deux équilibres sont simultanés :

	CaCO_3	\rightleftharpoons	CaO	+	CO_2	
État initial	n		0		0	mol
État final	$n - \xi$		ξ		ξ	mol

	C	+	CO_2	\rightleftharpoons	2CO	
État initial	0,2		ξ		0	mol
État final	$0,2 - \xi'$		$\xi - \xi'$		$2\xi'$	mol

$$n_{\text{CO}_2} = \xi - \xi' ; n_{\text{CO}} = 2\xi' ; n_{\text{T}} = \xi + \xi'.$$

$$n_{\text{CO}} = 2\xi' = \frac{p_{\text{CO}} V}{RT} = \frac{2,143 \cdot 10^5 \times 10^{-2}}{8,314 \times 1\,100} = 0,234 \text{ mol}, \text{ d'où : } \xi' = 0,117 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{CO}_2} = \xi - \xi' = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{0,107 \cdot 10^5 \times 10^{-2}}{8,314 \times 1\,100} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}, \text{ d'où : } \xi = 0,129 \text{ mol}.$$



Dans l'équation des gaz parfaits $pV = nRT$, V est en m^3 et p en pascal.

L'équilibre persiste tant que $n > \xi$, soit $n > 0,129 \text{ mol}$.

Exercice 16

Réaction (1) :	$\text{CH}_3\text{Cl(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O(g)}$	=	$\text{CH}_3\text{OH(g)}$	+	HCl(g)	$(n_T)_g$	
État initial	1		1		0		0	2	mol
État final	$1 - \xi_1$		$1 - \xi_1$		ξ_1		ξ_1	2	mol

L'état final du premier équilibre sert d'état initial pour le deuxième.

Réaction (2) :	$2 \text{CH}_3\text{OH(g)}$	=	$(\text{CH}_3)_2\text{O(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$(n_T)_g$	
État initial	ξ_1		0		$1 - \xi_1$	1	mol
État final	$\xi_1 - 2\xi_2$		ξ_2		$1 - \xi_1 + \xi_2$	1	mol

Bilan matière, les deux équilibres étant réalisés :

$$n_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1 - \xi_1 ; \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \xi_1 + \xi_2 ; \quad n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \xi_1 - 2\xi_2 ;$$

$$n_{\text{HCl}} = \xi_1 ; \quad n_{(\text{CH}_3)_2\text{O}} = \xi_2 \Rightarrow (n_T)_g = 2.$$

ξ_1 et ξ_2 sont solutions du système :

$$\begin{cases} K_1^0 = \frac{\xi_1(\xi_1 - 2\xi_2)}{(1 - \xi_1)(1 - \xi_1 + \xi_2)} = 1,5 \cdot 10^{-3} \\ K_2^0 = \frac{(1 - \xi_1 + \xi_2)\xi_2}{(\xi_1 - 2\xi_2)^2} = 10,6 \end{cases}$$

Connaissant $\xi_2 = 0,0094 \text{ mol}$, on trouve $\xi_1 = 0,048 \text{ mol}$.



La résolution de ce système peut être effectuée grâce au logiciel MAPLE, on trouve $\xi_1 = 0,047976 \text{ mol}$; $\xi_2 = 0,0093937 \text{ mol}$.

À l'équilibre : $n_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 0,952 \text{ mol}$; $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,961 \text{ mol}$; $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,029 \text{ mol}$;
 $n_{\text{HCl}} = 0,048 \text{ mol}$; $n_{(\text{CH}_3)_2\text{O}} = 0,0094 \text{ mol}$.

Exercice 17

$$\begin{cases} \text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)} & K_1 = 10 \\ \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO(g)} & K_2 = 1 \end{cases}$$

a) Ces deux réactions sont effectuées sous $p^0 = 0,1 \text{ MPa}$ et à $T = 1\,100 \text{ K}$.

État initial : $a = \frac{1\,000}{12}$ moles de C solide.
 n : quantité d'eau ajoutée.

Espèces présentes à l'équilibre : C, CO, CO_2 , H_2 , H_2O .

• Conservation du carbone : $a = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$.

C est sur le point de disparaître : $n_C \approx 0$ mol ; il s'est formé x mole de CO ; $a = x + n_{CO_2}$ soit :

$$n_{CO} = x ; n_{CO_2} = a - x .$$

• Conservation de l'oxygène : $a = n_{CO} + n_{H_2O} + 2n_{CO_2}$; $n_{H_2O} = n - n_{CO} - 2n_{CO_2}$.

$$n_{H_2O} = n + x - 2a .$$

• Conservation de l'hydrogène : $2n = 2n_{H_2} + 2n_{H_2O}$; $n_{H_2} = n - n_{H_2O}$.

$$n_{H_2} = 2a - x .$$

Quantité totale de matière gazeuse : $n_T = n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2}$; $n_T = a + n$.

Ces différentes quantités de matière sont reliées par K_1 et K_2 avec $p^0 = p = 1$ bar, on obtient :

$$K_1 = \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2} n_T} ; K_2 = \frac{n_{H_2O} n_{CO}}{n_{H_2} n_{CO_2}} \text{ soit :}$$

$$K_1 = 10 = \frac{x^2}{(a-x)(a+n)} , \text{ d'où : } n = \frac{x^2}{10(a-x)} - a \text{ et en reportant dans } K_2 :$$

$$K_2 = \left(\frac{x^2}{10(a-x)} - 3a + x \right) \times \frac{x}{(2a-x)(a-x)} = 1 .$$

b) Application numérique : $a = \frac{1\,000}{12}$ mol ; $x = 79,7$ mol, d'où $n = 90,96$ mol.

$$m_{H_2O} \text{ minimum} = 1\,638 \text{ g} .$$

Exercice 18

a) $\Delta_r G^0(400 \text{ K}) = -2 \times 46\,100 - 400(2 \times 192,3 - 191,5 - 3 \times 130,6) = -12\,720 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On en déduit : $K^0(400 \text{ K}) = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = 45,8$.

Quantités initiales : $n_i(N_2) = \frac{10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 400} = 3 \cdot 10^{-2}$ mol ; $n_i(H_2) = 9 \cdot 10^{-2}$ mol.

	$N_2(g)$	+	$3 H_2$	\rightleftharpoons	$2 NH_3$	$(n_T)_{\text{gaz}}$	
État initial	0,03		0,09		0	0,12	mol
État d'équilibre	$0,03 - \xi_{\text{eq}}$		$0,09 - 3\xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$	$0,12 - 2\xi_{\text{eq}}$	mol

$$p_{N_2} = \frac{(0,03 - \xi_{\text{eq}})RT}{V} ; p_{H_2} = 3p_{N_2} ; p_{NH_3} = \frac{2\xi_{\text{eq}}RT}{V} ; p = \frac{(0,12 - 2\xi_{\text{eq}})RT}{V} .$$

$$K^0(T) = \frac{p_{NH_3}^2 (p^0)^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 (p^0)^2}{27(0,03 - \xi_{\text{eq}})^4} \times \left(\frac{V}{RT}\right)^2 ; \text{ avec } p^0 = 10^5 \text{ Pa et } V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ L} .$$

$$T = 400 \text{ K} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 2,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol} .$$

$$p_{N_2} = 14\,300 \text{ Pa} = 0,143 \text{ Pa} ; p_{H_2} = 0,429 \text{ bar} ; p_{NH_3} = 0,712 \text{ bar} .$$

b) $G = \sum_B n_B \mu_B \Rightarrow G_i = n_i \mu_{N_2} + 3n_i \mu_{H_2}$;

$$G_f = n_{\text{eq}} \mu_{N_2} + 3n_{\text{eq}} \mu_{H_2} + n_{NH_3} \mu_{NH_3} .$$

$$G_i = n_i \left(\mu_{N_2}^0 + RT \ln \frac{(p_{N_2})_i}{p^0} \right) + 3n_i \left(\mu_{H_2}^0 + RT \ln \frac{(p_{H_2})_i}{p^0} \right) ;$$

$$G_f = n_{\text{eq}} \left(\mu_{\text{N}_2}^0 + RT \ln \frac{(p_{\text{N}_2})_{\text{eq}}}{p^0} \right) + 3n_{\text{eq}} \left(\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln \frac{(p_{\text{H}_2})_{\text{eq}}}{p^0} \right) + n_{\text{NH}_3} \left(\mu_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln \frac{(p_{\text{NH}_3})_{\text{eq}}}{p^0} \right)$$

En développant G_f , on fait apparaître un terme comportant ξ_{eq} en facteur :

$$G_f = 0,03 \mu_{\text{N}_2}^0 + 0,09 \mu_{\text{H}_2}^0 + 0,03 RT \ln \left(\frac{(p_{\text{N}_2})_{\text{eq}}}{p^0} \right) + 0,09 RT \ln \left(\frac{(p_{\text{H}_2})_{\text{eq}}}{p^0} \right) + \xi_{\text{eq}} (2 \mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 - 3 \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln K^0).$$

Le facteur de ξ_{eq} correspond à $\Delta_r G^0 + RT \ln K^0$; il est donc nul.

$$\Delta G = G_f - G_i = 0,03 RT \ln \left(\frac{(p_{\text{N}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{N}_2})_i} \right) + 0,09 RT \ln \left(\frac{(p_{\text{H}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{H}_2})_i} \right).$$

Application numérique :

$$\Delta G = 0,03 \times 8,314 \times 400 \left(\ln \left(\frac{0,143}{1} \right) + \ln \left(\frac{0,429}{3} \right) \right) = -776 \text{ J} ;$$

$$\Delta H = \xi_{\text{eq}} \Delta_r H^0 = 2,14 \cdot 10^{-2} \times (-2 \times 46\,100) = -1\,973 \text{ J} ;$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = -3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Exercice 19

$$\begin{aligned} 1) \Delta_r H^0 &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0 \\ &= 2 \times (-241,8) + 1 \times (-1\,425,3) - 1 \times (-2\,022,6) \\ &= 113,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum_B \nu_{B, \text{gaz}} RT \text{ avec } \sum_B \nu_{B, \text{gaz}} = +2$$

$$\Delta_r U^0 = 113\,700 - 2 \times 8,314 \times 298 = 108,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0 = 2 \times 188,7 + 108,4 - 194,1 = 291,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$2) \text{À } 298 \text{ K} : \mathcal{A}^0(298 \text{ K}) = -(113\,700 - 298 \times 291,7) = -26\,773 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q_r, \text{ or } Q_r = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)^2 \text{ avec } p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ bar.}$$

d'où : $\mathcal{A}(298 \text{ K}) = \mathcal{A}^0(298 \text{ K}) = -26\,773 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: le gypse est **stable** dans ces conditions.

$$3) \Delta_r C_p^0 = \sum_B \nu_B C_p^0 = 2 \times 33,6 + 100,2 - 186 = -18,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^0(T) = 113\,700 + \int_{298}^T (-18,6) dT = 119\,243 - 18,6T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^0(T) = 291,7 + \int_{298}^T \frac{-18,6}{T} dT = 397,7 - 18,6 \ln T \text{ en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(T) &= \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) \\ &= 119\,243 - 416,3T + 18,6T \ln T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

- 4)  La résolution complète de $\Delta_r G^0(T_i) = 0$, en utilisant l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ tenant compte de $\Delta_r C_p^0$, fournit $T_i = 390,6 \text{ K}$.

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0 = \Delta_r H^0 - T_i \Delta_r S^0, \text{ d'où : } T_i = 390 \text{ K}.$$

5)

a)	$\text{CaSO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$+$	$2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$	$(n_T)_{\text{gaz}}$
État initial	0,5		0		0	0
État d'équilibre	$0,5 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$	$2\xi_{\text{éq}}$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\xi_{\text{éq}} RT}{V}. \text{ Si le système a atteint un état d'équilibre, alors :}$$

$$K^0(375 \text{ K}) = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)^2 = 0,25 ; \text{ soit : } (p_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{éq}} = 0,5 \text{ bar}.$$

$$\text{D'où la valeur de } \xi_{\text{éq}} : \xi_{\text{éq}} = (p_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{éq}} \frac{V}{2RT} = \frac{0,5 \cdot 10^5 \times 20 \cdot 10^{-3}}{2 \times 8,314 \times 375} = 0,16 \text{ mol}.$$

État du système à l'équilibre :

$$n(\text{gypse}) = 0,34 \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{CaSO}_4} = 0,16 \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,32 \text{ mol}.$$

- b) Dissociation totale, mais il reste un grain de gypse $\Rightarrow \xi_{\text{lim}} = 0,5 \text{ mol}$, soit 1 mol de H_2O avec :

$$V_{\text{lim}} = \frac{2\xi_{\text{lim}} RT}{(p_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{éq}}} = \frac{2 \times 0,5 \times 8,314 \times 375}{0,5 \cdot 10^5} = 62,4 \text{ L}.$$

- 6) a) $\Delta_r G_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = 4\,510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

 Pour cet équilibre, $\Delta_r G = \Delta_r G^0$ car nous avons affaire à deux solides purs dans leur état standard.

$\Delta_r G > 0$ donc $\mathcal{A}(298 \text{ K}) < 0$. La forme stable est donc la **forme** (α).

- b) Grandeurs standard associées à la transformation (α) \rightleftharpoons (β) :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} ; \text{ d'où } \Delta_r H^0(T) = 4\,857,6 - 1,2T \text{ (en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r H^0(T) - \Delta_r G^0(T)}{T} = 6,8 - 1,2 \ln T \text{ (en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta_r C_p^0(T) = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = -1,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Toutes ces grandeurs sont relatives à la transformation $\text{CaSO}_4(\alpha) \rightarrow \text{CaSO}_4(\beta)$:

$$\Delta_r X^0(T) = X^0(\beta, T) - X^0(\alpha, T).$$

D'où :

$$\Delta_r H^0(\beta, 298) = -1\,420,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$S^0(\beta, 298) = 108,36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_p^0(\beta, 298) = 99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Déplacement des équilibres

Introduction

Nous avons envisagé dans le chapitre précédent l'établissement d'un équilibre physico-chimique dans un système en réaction et précisé ses critères d'évolution. Puis nous avons étudié l'équilibre obtenu.

Dans ce chapitre, nous allons définir le nombre de degrés de liberté ou variance d'un système. La valeur de la variance est calculable grâce à la règle de Gibbs.

Puis nous allons soumettre ce système à différentes perturbations et examiner son retour vers un nouvel état d'équilibre ou au contraire vers la disparition d'une des phases du système, ce qui correspond à une rupture d'équilibre.

Plan du chapitre 3

A. Facteurs d'équilibre – Variance	82
1. Facteurs d'équilibre	82
2. Variance v d'un système physico-chimique	82
3. Applications de la règle des phases	84
B. Lois de déplacement des équilibres	86
1. Importance de la variance	87
2. Aspect qualitatif du déplacement des équilibres	87
3. Aspect quantitatif du déplacement des équilibres	88
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	93
Énoncés des exercices	96
Indications	100
Solutions des exercices	101

A. Facteurs d'équilibre – Variance

Un système en réaction chimique peut être caractérisé de manière instantanée par de nombreux paramètres servant à définir sa composition, ses caractéristiques physiques, le sens de son évolution avant qu'il atteigne éventuellement un état d'équilibre. Lorsque ce dernier est obtenu, on peut remarquer les facteurs d'équilibre.

A.1. Facteurs d'équilibre

A.1.1 – Facteurs d'équilibres proprement dits

Définition 1

Un **facteur d'équilibre** est un paramètre dont la variation peut entraîner une modification de l'état d'équilibre du système.

Par exemple, la modification du volume d'une phase gazeuse, bien qu'il s'agisse d'une grandeur extensive, va modifier la pression totale et en conséquence les pressions partielles.

A.1.2 – Paramètres intensifs physiques¹

Le système, à l'équilibre thermique et mécanique, est à la **température T**, sous la **pression p**.

T et p sont les deux paramètres intensifs que l'on évoque le plus fréquemment dans la description du système.

A.1.3 – Composition des phases

• Les gaz d'une phase gazeuse idéale sont chacun à la **pression partielle p_B** telle que :

$$\sum_B p_B = p.$$

• On peut aussi utiliser la **fraction molaire x_B** pour une solution (solide, liquide ou gazeuse).

Pour la phase α : $x_B^\alpha = \frac{n_B^\alpha}{\sum_B n_B^\alpha}$; pour une phase gazeuse : $p_B = x_B p$.

A.1.4 – Déplacement ou rupture d'équilibre

La modification de la valeur d'un paramètre intensif d'équilibre peut conduire à deux situations très différentes :

– on obtient un nouvel état d'équilibre sans qu'il y ait eu modification du nombre de phases en présence, il y a seulement **modification de leur composition**.

– il y a **rupture d'équilibre** : cela signifie que le nombre de phases en présence varie ; par exemple, une phase solide disparaît (nous verrons ce cas dans des exemples).

A.2. Variance v d'un système physico-chimique

A.2.1 – Définitions

Par analogie avec un système mécanique, on pose que la variance d'un système physico-chimique à l'équilibre correspond au nombre de degrés de liberté de ce système.

1. Exemples :

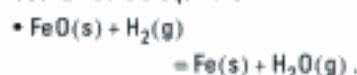
• Équilibre de Boudouard :



Les paramètres intensifs pour décrire un état d'équilibre sont :

p, T, p_{CO} et p_{CO₂}.

Ces quatre paramètres sont : des facteurs d'équilibre.



Les paramètres intensifs sont :

p, T, p_{H₂} et p_{H₂O}.

La pression totale p n'est pas un facteur d'équilibre, mais pour déterminer séparément les pressions partielles, il faut fixer p.

Bien qu'étant explicite, cette notion de degrés de liberté demande à être précisée.

Définition 2

La **variance** v d'un système physico-chimique correspond au nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de fixer pour déterminer l'état d'équilibre du système.

A.2.2 – Calcul de la variance : la règle des phases

Proposé dès 1878 par Josiah Willard Gibbs, le calcul de la variance peut être effectué de la manière suivante.

Envisageons un système physico-chimique en équilibre thermique et mécanique, contenant ϕ phases et n espèces dans chaque phase.

Propriété 1

La variance du système est égale au nombre de variables N que l'on peut arbitrairement fixer, diminué du nombre de contraintes C existant entre ces variables :

$$v = N - C.$$

• Chaque phase contient n **espèces** reliées par l'équation de Gibbs-Duhem relatives à la phase α :

$$0 = S_m^\alpha dT - V_m^\alpha dp + \sum_B x_B^\alpha d\mu_B.$$

On peut donc choisir pour la phase α , $(n + 1)$ variables intensives indépendantes.

Par exemple T , p et $(n - 1)$ fractions molaires indépendantes car $\sum_B x_B^\alpha = 1$.

Pour les ϕ **phases en équilibre**, on peut donc choisir :

$N = (n - 1)\phi + 2$ variables indépendantes,

2 représentant la pression et la température communes à tout le système.

Lorsque l'état d'équilibre est indépendant de p ou de T , ce nombre 2 devient 1.

• Les contraintes sont imposées :

– par la nécessité de l'égalité du potentiel chimique de chaque espèce dans chaque phase, ce qui introduit $n(\phi - 1)$ relations,

– par l'existence de \mathcal{R} **réactions physico-chimiques indépendantes**,

– par \mathcal{P} **contraintes particulières** imposées par les conditions initiales¹,

$$C = n(\phi - 1) + \mathcal{R} + \mathcal{P}.$$

Or $v = N - C$, donc : $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$ (règle des phases²).

Propriété 2

Règle des phases de Gibbs :

$$v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi.$$

Ce calcul de la variance d'un système est tout à fait général et nous allons en étudier quelques exemples.

1. Le problème des \mathcal{P} contraintes particulières peut provenir : de l'introduction dans le système d'un mélange stœchiométrique, d'un corps pur unique, du fait d'imposer un facteur physique T ou p .

2. La règle des phases proposée par Gibbs est valable pour les systèmes en **équilibre chimique** et pour les systèmes en **équilibre physique**.

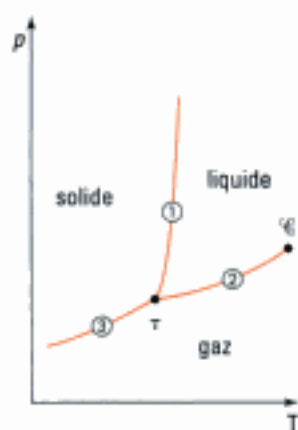


Fig. 1 – Diagramme (p, T) d'un corps pur.
 τ : point triple.
 c' : point critique.

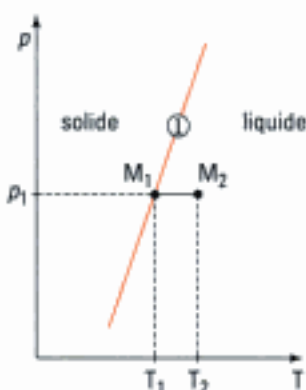


Fig. 2 – À p_1 constante, l'opérateur modifie la température.

1. Cas particulier : l'opérateur utilise un mélange stœchiométrique pour réaliser la synthèse. Ceci entraîne une contrainte supplémentaire, car à l'équilibre :

$$p_{H_2} = 3p_{N_2}.$$

La variance du système à l'équilibre est alors :

$$v' = (3 - 1 - 1) + 2 - 1 = 2.$$

Il suffit donc à l'opérateur de fixer p et T pour que l'état d'équilibre soit parfaitement déterminé.

A.3. Applications de la règle des phases

A.3.1 – Le corps pur

Tout corps pur peut en général exister sous trois états physiques différents : solide, liquide et gaz. Dans un diagramme (p, T) , ces différents états sont séparés par des courbes (fig. 1).

• **Sur la courbe de fusion ($S \rightleftharpoons L$)**, il y a coexistence du solide et du liquide, la variance pour cet équilibre diphasé est : $v = (2 - 1 - 0) + 2 - 2 = 1$. Il s'agit donc d'un **équilibre monovariant**, les paramètres intensifs d'équilibre sont p et T . Comme $v = 1$, il existe une relation $p = f(T)$: c'est la courbe de fusion ①.

On pourrait tenir le même raisonnement pour les courbes d'ébullition ② et de sublimation ③.

• **Au point triple**, il y a coexistence des trois phases du corps pur :

$$n = 3, \mathcal{R} = 2 \text{ et } \phi = 3, \text{ d'où : } v_\tau = (3 - 2 - 0) + 2 - 3 = 0.$$

L'équilibre est invariant, cela signifie que les coordonnées T_τ et p_τ du point triple sont parfaitement déterminées.

Valeurs des coordonnées du point triple de quelques corps purs :

Corps pur	T_τ / K	p_τ / Pa
$H_2(s) \rightleftharpoons H_2(l) \rightleftharpoons H_2(g)$	13,81	7 042
$O_2(s) \rightleftharpoons O_2(l) \rightleftharpoons O_2(g)$	54,361	146,33
$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$	273,16	611,73

• Que se passe-t-il lorsque l'opérateur modifie la température du système diphasé à l'équilibre (fig. 2), en maintenant la pression constante ?

Le point représentatif du système passe de M_1 à M_2 , il y a donc **rupture d'équilibre**, avec, dans ce cas, disparition de la phase solide.

On obtient un nouveau système en équilibre à (T_2, p_1) : le liquide.

La modification d'un paramètre intensif d'un système monovariant, l'autre paramètre restant fixe, entraîne une rupture d'équilibre.

Ceci est une règle générale dont nous verrons d'autres applications.

A.3.2 – Équilibres chimiques homogènes

• **Synthèse de l'ammoniac :** $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

Calcul de la variance v : trois espèces liées par une réaction chimique formant une phase gazeuse.

$v = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3$. Il faut donc définir trois paramètres intensifs pour déterminer un état d'équilibre¹.

Paramètres intensifs : $p, T, p_{H_2}, p_{N_2}, p_{NH_3}$.

L'opérateur peut fixer p, T et p_{H_2} , alors :

$$T \text{ fixée} \Rightarrow K^0(T) = \frac{p_{NH_3}^2 (p^0)^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \text{ est fixée ;}$$

$$p \text{ fixée} \Rightarrow p = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} \text{ et } p_{H_2} \text{ est fixée.}$$

Les autres pressions à l'équilibre peuvent être ainsi déterminées.

• **Équilibre d'estérification** : $A + ROH = E + H_2O$

Les quatre espèces ne forment qu'une seule phase liquide :

$$v = (4 - 1 - 0) + 2 - 1 = 4.$$

Il est possible pour cet équilibre d'avoir une variance plus faible : il s'agit en fait d'un équilibre entre phases liquides sur lequel la pression n'a pas d'influence ; de plus, c'est l'un des rares équilibres ayant une enthalpie de réaction standard nulle, la température n'a donc pas d'influence.

Si, de plus, l'opérateur impose initialement $n_A = n_{ROH}$, on obtient à l'équilibre deux contraintes particulières $x_A = x_{ROH}$ et $x_E = x_{H_2O}$ ($\mathcal{P} = 2$), d'où :

$$v' = (4 - 1 - 2) + 0 - 1 = 0.$$

Réalisé dans ces conditions, l'équilibre d'estérification est invariant.

• **Synthèse de l'iodure d'hydrogène** : $H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$

$v = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3$; en fixant trois paramètres intensifs : p , T et p_{H_2} (par exemple), on peut déterminer l'état du système à l'équilibre.

Mais la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre¹, la variance est donc seulement égale à 2.

De plus, si l'on part des réactants H_2 et I_2 en proportions stœchiométriques, à l'équilibre : $p_{H_2} = p_{I_2}$,

d'où $\mathcal{P} = 1$ et $v = (3 - 1 - 1) + 1 - 1 = 1$.

Le seul paramètre d'équilibre est alors la température.

$$K^0(T) = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}} = \frac{x_{HI}^2}{x_{H_2} x_{I_2}}$$

avec $x_{H_2} = x_{I_2}$ et $x_{HI} + x_{I_2} + x_{H_2} = 1$.

A.3.3 – Équilibres chimiques hétérogènes

• **Dissociation du carbonate de plomb** : $PbCO_3(s) = PbO(s) + CO_2(g)$

À l'équilibre : $v = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1$.

Cet équilibre monovariant ne dépend que d'un seul paramètre d'équilibre, T

par exemple, qui sert à fixer p_{CO_2} par $K^0(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^0}$.

$$\text{• Équilibres simultanés : } \begin{cases} PbCO_3(s) = PbO(s) + CO_2(g) & (1) \\ C(s) + CO_2(g) = 2 CO(g) & (2) \end{cases}$$

À l'équilibre, il y a cinq espèces dont trois solides non miscibles et une phase gazeuse, soit quatre phases, liées par deux réactions chimiques indépendantes.

$$v = (5 - 2 - 0) + 2 - 4 = 1 : \text{ système monovariant.}$$

La donnée d'un paramètre intensif fixe les valeurs des autres.

Paramètres intensifs : p , T , p_{CO} , p_{CO_2} .

$$\text{L'opérateur fixe } T \Rightarrow \begin{cases} K_1^0(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^0} \text{ est fixé} \\ K_2^0(T) = \frac{p_{CO}^2}{p^0 p_{CO_2}} \text{ est fixé} \end{cases}$$

De la connaissance des deux pressions partielles on déduit p^2 .

1. Lorsque $\sum v_{B,g} = 0$, p n'apparaît pas dans l'expression de $K^0(T)$ et n'est donc pas un facteur d'équilibre.

2. Exemple de calcul :

À 700 K : $K_1^0(700 \text{ K}) = 8$;

$K_2^0(700 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-4}$.

D'où $p_{CO_2} = 8 \text{ bar}$ et

$p_{CO} = 0,04 \text{ bar}$.

$p = 8,04 \text{ bar}$. Il suffit donc de donner la température pour obtenir la composition de la phase gazeuse tant que les trois solides sont présents.

Application 1 Calcul de variance

- a) Quelle est la variance d'une solution limpide d'eau de chaux, contenant les ions Ca^{2+} et OH^- ?
b) Quelle est la variance d'une solution aqueuse en présence du précipité d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$?

Solution

Le calcul de la variance se fait en utilisant la règle des phases de Gibbs :

$$v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi.$$

a) Cas de la solution limpide.

Espèces contenues dans la solution : H_2O , H_3O^+ , OH^- , Ca^{2+} soit $n = 4$.

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est la seule réaction chimique à envisager, soit $\mathcal{R} = 1$.

Y a-t-il des contraintes particulières pour cette solution ?

Elle doit satisfaire à la neutralité électrique : relation particulière, soit $\mathcal{P} = 1$.

La pression n'ayant que peu d'influence sur les phases condensées, on peut prendre un seul paramètre physique, à savoir T .

Il n'y a qu'une seule phase aqueuse : $\phi = 1$.

$$v = (4 - 1 - 1) + 1 - 1 = 2.$$

Pour déterminer l'état de la solution, l'opérateur peut choisir deux variables intensives, par exemple **la température et la concentration en ions Ca^{2+}** .

T est fixée $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e(T)$ est déterminée.

$[\text{Ca}^{2+}]$ est fixée $\Rightarrow 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

b) Solution saturée en présence du précipité de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Espèces contenues dans le système : H_2O , H_3O^+ , OH^- , Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, soit $n = 5$.

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau et la réaction de dissolution du précipité sont à considérer, soit $\mathcal{R} = 2$.

La neutralité électrique est une relation particulière, d'où $\mathcal{P} = 1$.

Nous prendrons en considération la température comme paramètre intensif physique.

Enfin, le système contient deux phases : $\phi = 2$.

$$v = (5 - 2 - 1) + 1 - 2 = 1.$$

Il suffit de fixer un paramètre intensif pour que l'état du système soit déterminé.

T est fixée $\Rightarrow K_e(T)$ et $K_s(T) = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ sont déterminés.

L'électroneutralité de la solution permet ensuite de déterminer toutes les concentrations.

B. Lois de déplacement des équilibres

L'opérateur peut modifier un état d'équilibre en jouant sur la température, la pression, le volume, en ajoutant des espèces inertes ou en intervenant dans l'équilibre.

Avant de nous intéresser à chaque modification possible, il est nécessaire de connaître la variance du système à l'équilibre pour déterminer, *a priori*, la façon dont va évoluer le système.

1. Cette parfaite définition des paramètres p et T du point triple d'un corps pur le fait utiliser comme point fixe dans l'échelle de température.

2. La décomposition thermique de nombreux minéraux donne lieu à des équilibres monovariants.

Solide(1) = solide(2) + gaz.
Le gaz peut être du dioxyde de carbone lors de la décomposition des carbonates, de la vapeur d'eau lors de la décomposition de nombreux hydrates solides :

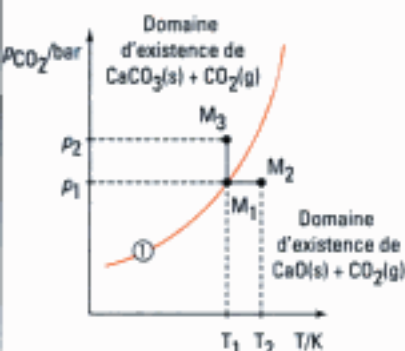
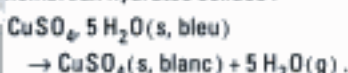


Fig. 3 – Ruptures d'équilibre d'un système monovariant.

B.1. Importance de la variance

B.1.1 – Système physico-chimique invariant : $v = 0$

Tous les paramètres intensifs sont fixés. Toute modification même infime de la valeur d'un paramètre entraîne une **rupture d'équilibre**.

Exemple :

La coexistence des trois phases du corps pur de l'eau a lieu à $T = 273,16\text{ K}$, sous $p = 611,73\text{ Pa}$. Si la température du système est portée à 274 K en gardant p constante, tout le système passe à l'état de vapeur¹.

B.1.2 – Système physico-chimique monovariant² : $v = 1$

Il suffit dans ce cas de fixer la valeur d'un paramètre intensif qui soit facteur d'équilibre pour que tous les autres paramètres intensifs soient déterminés. La modification de ce paramètre, les autres restant constants, entraîne une **rupture d'équilibre**.

Exemple :

Considérons l'équilibre $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ réalisé à T_1 dans un réacteur de volume variable et thermostaté :

$$v = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1.$$

Il existe une relation $(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = f(T)$, représentée par la courbe ① (fig. 3).

– L'opérateur peut, par exemple, augmenter la température en gardant la pression constante.

La réaction évolue dans le sens de la dissociation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$.

La pression étant maintenue constante à $T_2 > T_1$, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se dissocie entièrement.

Il reste à (T_2, p_1) uniquement $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$, point M_2 .

– L'opérateur peut imposer dans le réacteur à T_1 , une pression de CO_2 supérieure à la pression d'équilibre.

Pour rétablir cette pression $\text{CaO}(\text{s})$ se combine avec $\text{CO}_2(\text{g})$ jusqu'à ce qu'il ne reste plus de $\text{CaO}(\text{s})$ entièrement transformé en $\text{CaCO}_3(\text{s})$, point M_3 .

B.1.3 – Système physico-chimique dont la variance est supérieure ou égale à 2

La modification d'un facteur d'équilibre entraîne la modification de la valeur d'un autre facteur d'équilibre, le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre, sans changement du nombre de phases.

B.2. Aspect qualitatif du déplacement des équilibres

• La modification d'un état d'équilibre obéit au **principe de modération ou principe de Le Chatelier**.

Propriété 3

Principe de Le Chatelier :

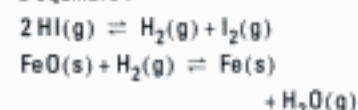
« Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un facteur d'équilibre provoque une réaction qui tend à s'opposer à cette modification. »

1. Jacobus Henricus Van't Hoff
(1852-1911).

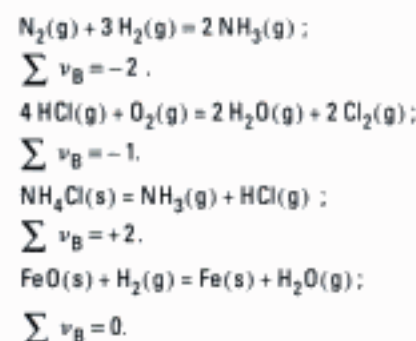
Chimiste hollandais, créateur avec Le Bel de la stéréochimie, il posa les fondements de la cinétique chimique et donna une théorie de la pression osmotique. Prix Nobel de Chimie en 1901.

2. Henry Le Chatelier (1850-1936).
Chimiste et métallurgiste français, il étudia les équilibres physico-chimiques, et énonça le principe qui régit leur stabilité.

3. Exemples de réactions où la pression n'est pas un facteur d'équilibre :



4. Exemples :



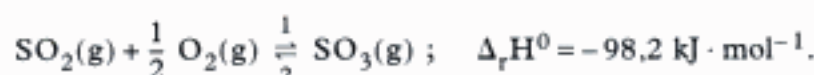
• **Règle de Van't Hoff¹ : influence de la température**

Propriété 4

Règle de Van't Hoff :

L'élévation de température d'un mélange à l'équilibre provoque, à pression ou volume constants, un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction chimique est endothermique.

Exemple :



À partir d'un système à l'équilibre maintenu à p constante :

si T augmente, évolution dans le sens 2 ; si T diminue, évolution dans le sens 1.

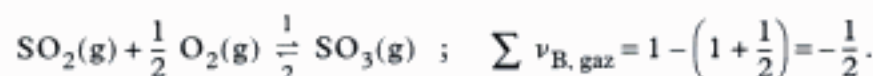
• **Règle de Le Chatelier² : influence de la pression**

Propriété 5

Règle de Le Chatelier :

Pour un système chimique comportant une phase gazeuse et maintenu à température constante, une augmentation de pression provoque une réaction correspondant à la diminution de la quantité de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens où $\sum \nu_{\text{B, gaz}}$ est négatif.

Exemple :



À partir d'un système à l'équilibre, maintenu à T constante :

si p augmente, évolution dans le sens 1 ; si p diminue, évolution dans le sens 2.

Remarque : si $\sum \nu_{\text{B, gaz}} = 0$, la pression n'est pas un facteur d'équilibre³.

B.3. Aspect quantitatif du déplacement des équilibres

Une modification de l'état d'équilibre d'un système en réaction chimique consiste essentiellement en une variation de sa température, de sa pression ou en une introduction d'un constituant inerte ou actif. La pression a une influence sur une phase gazeuse, ainsi que l'introduction d'un constituant inerte ou actif gazeux. En revanche, ces modifications ont peu d'influence sur des phases liquide et solide. Aussi, dans la suite du cours, nous n'allons prendre en considération que les équilibres présentant une **phase gazeuse**.

B.3.1 – Une expression utile du quotient de réaction

Considérons une réaction chimique se produisant entre différents composés, l'équilibre éventuel comporte une phase gazeuse : B est un des constituants de la phase gazeuse, de quantité de matière n_{B} , de pression partielle p_{B} , de nombre stœchiométrique ν_{B} . Pour les espèces gazeuses de la réaction, la somme algébrique des nombres stœchiométriques est notée $\sum \nu_{\text{B}}$ ⁴.

La quantité totale de matière gazeuse dans le réacteur est notée $n_{\text{T, g}}$ de telle

sorte que $p_{\text{B}} = x_{\text{B}} p = \frac{n_{\text{B}} p}{n_{\text{T, g}}}$.

1. Exemple : synthèse de l'ammoniac



$$Q_r = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^0)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_T^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{p^0}{p} \right)^2.$$

Reprenons l'expression de l'affinité chimique d'une réaction :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q_r(T, p, \xi).$$

En ne prenant en compte que les corps purs de la phase gazeuse, nous pouvons exprimer le quotient de réaction $Q_r(T, p, \xi)$ sous la forme¹ :

$$Q_r(T, p, \xi) = Q_r(n_B) \times \left(\frac{p}{n_{T,g} p^0} \right)^{\sum \nu_B}$$

$$\text{avec } Q_r(n_B) = \prod_B n_B^{\nu_B};$$

$$p : \text{pression totale, } p = n_{T,g} \frac{RT}{V}.$$

2. Système en équilibre
 $T, p, \neq n_B : \mathcal{A} = 0$

↓
perturbation
(transfert
thermique)

Système hors équilibre
 $T + dT, p, \neq n_B : d\mathcal{A}$

↓
relaxation

Système en équilibre
 $T + dT, p, n_B + dn_B : \mathcal{A} = 0$

B.3.2 – Influence d'une variation isobare de température²

Pour déterminer l'influence d'une variation de température sur un système en équilibre, nous supposons que tous les paramètres, sauf la température T , sont figés.

$$\frac{\mathcal{A}}{RT} = \frac{\mathcal{A}^0}{RT} - \ln \Psi[Q_r(n), p, n_{T,g}].$$

Le deuxième terme est une fonction Ψ indépendante de T . En dérivant par rapport à T , à p constante :

$$\frac{d\left(\frac{\mathcal{A}}{RT}\right)}{dT} = \frac{1}{RT} \frac{d\mathcal{A}}{dT} - \frac{\mathcal{A}}{RT^2} = \frac{d\left(\frac{\mathcal{A}^0}{RT}\right)}{dT}.$$

Or, on part d'un état d'équilibre pour lequel $\mathcal{A} = 0$.

$$\text{De plus, } \frac{d\left(\frac{\mathcal{A}^0}{RT}\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}, \text{ d'où : } \frac{1}{RT} \frac{d\mathcal{A}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T} dT \text{ à } p \text{ constante.}$$

3. Remarque : $\Delta_r H^0 = 0$, réaction athermique, pas d'influence de la température. Il y a peu d'équilibres athermiques : citons la réaction d'estérification.

4. sens 1
↔
sens 2

Propriété 6

Le sens d'évolution d'un équilibre chimique sous l'influence de T , dépend du signe de l'enthalpie standard de réaction³, $\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$ (étendu à toutes les espèces intervenant dans l'équation bilan).

Réaction endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$:

$$\begin{cases} dT > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0 : \text{évolution dans le sens 1}^4 \\ dT < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0 : \text{évolution dans le sens 2.} \end{cases}$$

Réaction exothermique, $\Delta_r H^0 < 0$:

$$\begin{cases} dT > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0 : \text{évolution dans le sens 2} \\ dT < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0 : \text{évolution dans le sens 1.} \end{cases}$$

1. Système en équilibre
 $p, T, \neq n_B : d\mathcal{A} = 0$

perturbation
 (variation
 de pression)

Système hors équilibre
 $p + dp, T, \neq n_B : d\mathcal{A}$

relaxation

Système en équilibre
 $p + dp, T, \neq n_B + dn_B : d\mathcal{A} = 0$

2. $\ln(u)' = \frac{u'}{u}$.

3. Ces résultats sont en accord avec la règle de Le Chatelier.

B.3.3 – Influence d'une variation isotherme de pression¹

Par différentiation de l'expression² :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left[Q_r(n_B) \times \left(\frac{p}{n_{T,g} p^0} \right)^{\sum \nu_B} \right],$$

à T et n_B constants, on obtient :

$$d\mathcal{A} = -RT \sum \nu_B \frac{dp}{p}.$$

Propriété 7

Le sens d'évolution d'un système en réaction chimique, soumis à une variation de pression, dépend du signe de la somme algébrique $\sum \nu_B$ des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses impliquées dans l'équation bilan de la réaction.

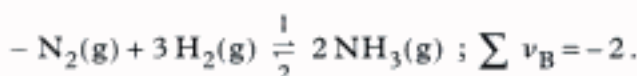
Augmentation de la pression : $dp > 0$.

$\sum \nu_B > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0$: évolution dans le sens 2.

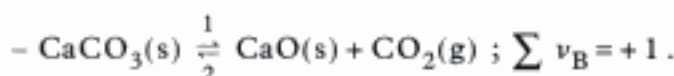
$\sum \nu_B < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0$: évolution dans le sens 1.

$\sum \nu_B = 0 \Rightarrow$ la pression n'a pas d'influence³.

Exemples :



$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } p \text{ augmente} \Rightarrow \text{évolution dans le sens 1.} \\ \text{Si } p \text{ diminue} \Rightarrow \text{évolution dans le sens 2.} \end{array} \right.$



$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } p \text{ augmente} \Rightarrow \text{évolution dans le sens 2.} \\ \text{Si } p \text{ diminue} \Rightarrow \text{évolution dans le sens 1.} \end{array} \right.$

Il s'agit en fait dans ce cas d'une rupture d'équilibre dans le sens indiqué compte tenu de l'univariance de l'équilibre.

B.3.4 – Introduction d'un constituant inerte

Il faut d'abord remarquer que l'addition d'un solide au milieu réactionnel comportant une phase gazeuse ne modifie pas l'état d'équilibre tant que le volume du solide ajouté est négligeable devant le volume de la phase gazeuse.

• **Introduction isotherme et isochore d'un constituant gazeux inerte**

À T et V constants, $n_{T,g}$ varie de dn_i et p varie de dp ⁴ :

$$d\mathcal{A} = -RT \sum \nu_B \left(\frac{dp}{p} - \frac{dn_i}{n_{T,g}} \right).$$

Pour les gaz ayant un comportement idéal : $pV = n_{T,g}RT$, soit $\frac{p}{n_{T,g}}$ constante, d'où :

$$\frac{dp}{p} - \frac{dn_i}{n_{T,g}} = 0. \text{ D'où : } d\mathcal{A} = 0.$$

Conséquence : les quantités de matière n_B restent les mêmes, la pression totale augmente et les p_B diminuent en vérifiant toujours $K^0(T)$: l'équilibre n'est **pas modifié**.

* **Introduction isotherme et isobare d'un constituant gazeux inerte**

À T et p constantes, $n_{T,g}$ varie de dn_i :

$$d\mathcal{A} = RT \sum v_B \frac{dn_i}{n_{T,g}}.$$

Conséquence : $dn_i > 0$ $\begin{cases} \sum v_B > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0 : \text{évolution dans le sens 1.} \\ \sum v_B < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0 : \text{évolution dans le sens 2.} \end{cases}$

Exemple :

On introduit, à p et T constantes, de l'argon dans un système en équilibre issu de la synthèse de l'ammoniac.

$d\mathcal{A} = RT(-2) \frac{dn_i}{n_{T,g}}$, l'équilibre évolue vers la dissociation de l'ammoniac.

B.3.5 – Introduction d'un constituant actif

Par exemple, dans le mélange obtenu à l'équilibre lors de la synthèse de l'ammoniac, on rajoute du dihydrogène ou du diazote.

Peut-on prévoir le sens de l'évolution de la réaction ?

* **Introduction isotherme et isobare d'un constituant gazeux actif**

Il s'agit de l'espèce B_i affectée du nombre stœchiométrique v_i , l'opérateur en introduit dn_i mol.

La quantité de matière de l'espèce B_i , n_{B_i} , varie de dn_i ; la quantité de matière totale gazeuse $n_{T,g}$ varie aussi de dn_i .

$d\mathcal{A} = -RT \left[\frac{v_i dn_i}{n_{B_i}} - \sum v_B \frac{dn_i}{n_{T,g}} \right]$, donc, en faisant apparaître la fraction

molaire $x_{B_i} = \frac{n_{B_i}}{n_{T,g}}$, on obtient :
$$d\mathcal{A} = -RT \frac{dn_i}{n_{T,g}} \left(\frac{v_i}{x_{B_i}} - \sum v_B \right).$$

Le signe de $d\mathcal{A}$ dépend donc du signe de $\left(\sum v_B - \frac{v_i}{x_{B_i}} \right)$.

Conséquence : il faut distinguer trois cas, avec $dn_i > 0$:

$\sum v_B = 0$ $\begin{cases} B_i \text{ réactant donc } v_i < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0 : \text{évolution dans le sens 1.} \\ B_i \text{ produit donc } v_i > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0 : \text{évolution dans le sens 2.} \end{cases}$

$\sum v_B > 0$ $\begin{cases} B_i \text{ réactant donc } v_i < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0 : \text{évolution dans le sens 1.} \\ B_i \text{ produit donc } v_i > 0, \text{ il faut déterminer le signe} \\ \text{de la parenthèse pour conclure.} \end{cases}$

$\sum v_B < 0$ $\begin{cases} B_i \text{ produit donc } v_i > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0 : \text{évolution dans le sens 2.} \\ B_i \text{ réactant donc } v_i < 0, \text{ il faut déterminer le signe} \\ \text{de la parenthèse pour conclure.} \end{cases}$

• **Introduction isochore et isotherme d'un constituant gazeux actif**

Le rapport $\frac{p}{n_{T,g}}$ reste constant, il faut seulement tenir compte de la variation de dn_1 mol de l'espèce B_1 , affectée du nombre stœchiométrique ν_1 .

$$d\mathcal{A} = - \frac{RT \nu_1 dn_1}{n_{B_1}}.$$

Conséquence : B_1 est un réactant, $\nu_1 < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0$: évolution dans le sens 1.

B_1 est un produit, $\nu_1 > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0$: évolution dans le sens 2.

Il faut remarquer que dans la plupart des cas, la loi de modération est vérifiée.

Application 2 Étude de la synthèse de l'ammoniac $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

Dans un mélange à l'équilibre, obtenu à partir d'un mélange stœchiométrique (1 N_2 pour 3 H_2), la fraction molaire de l'ammoniac est égale à 0,34.

Quelles sont les influences de l'introduction dans ce mélange :

- d'une petite quantité d'argon, à p et T constantes ?
- d'une petite quantité de diazote, ou de dihydrogène, ou d'ammoniac à p et T constantes ?

À l'équilibre, les fractions molaires sont : $x_{N_2} = 0,165$; $x_{H_2} = 0,495$; $x_{NH_3} = 0,34$.

Solution

On part de la relation donnant l'affinité chimique \mathcal{A} du système :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left[Q_r(n_B) \times \left(\frac{p}{n_{T,g} p^0} \right)^{\sum \nu_B} \right]$$

et on examine cas par cas quel est le terme qui est modifié selon la perturbation envisagée.

- Introduction, à p et T constantes, de dn_i mol d'argon : seule la quantité $n_{T,g}$ varie de dn_i .

Or : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \frac{n_{NH_3}^2 n_{T,g}^2 (p^0)^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3 p^2}$, d'où $d\mathcal{A} = -2RT \frac{dn_i}{n_{T,g}} < 0$: évolution du système dans le sens de la dissociation de NH_3 .

- Introduction, à p et T constantes, de dn_{N_2} mol de diazote : n_{N_2} varie de dn_{N_2} , $n_{T,g}$ varie de dn_{N_2} .

$$d\mathcal{A} = -RT dn_{N_2} \left(\frac{2}{n_{T,g}} - \frac{1}{n_{N_2}} \right) = \frac{RT}{n_{T,g}} dn_{N_2} \left(\frac{1}{x_{N_2}} - 2 \right).$$

Or $x_{N_2} = 0,165$, la parenthèse est positive, donc $d\mathcal{A}$ est positif et le système évolue vers une consommation du diazote.

- Introduction, à p et T constantes, de dn_{H_2} mol de dihydrogène.

$$d\mathcal{A} = +RT \frac{dn_{H_2}}{n_{T,g}} \left(\frac{3}{x_{H_2}} - 2 \right) > 0 : \text{évolution dans le sens de la consommation du dihydrogène.}$$

- Introduction, à p et T constantes, de dn_{NH_3} mol d'ammoniac.

$$d\mathcal{A} = -RT \frac{dn_{NH_3}}{n_{T,g}} \left(\frac{2}{x_{NH_3}} + 2 \right) < 0 : \text{évolution dans le sens de la consommation de l'ammoniac.}$$

L'essentiel

✓ Facteurs d'équilibre et variance

- Un système physico-chimique est caractérisé par un certain nombre de paramètres intensifs permettant de le définir. Parmi ces paramètres intensifs, on distingue les paramètres physiques p et T .
- Avant d'envisager la modification de l'état d'un système en jouant sur un paramètre intensif, il faut calculer la **variance** v de ce système à l'équilibre. La valeur de la variance v est donnée par la **règle des phases de Gibbs** :

$$v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi.$$

n : nombre d'espèces physico-chimiques contenues dans le système.

\mathcal{R} : nombre de réactions physico-chimiques indépendantes liant ces espèces.

\mathcal{P} : nombre de relations particulières.

2 correspond aux paramètres physiques p et T .

ϕ : nombre de phases du système.

• Conséquences :

- La modification d'un paramètre intensif d'un système au moins divariant ($v \geq 2$) conduit à un **nouvel état d'équilibre**.
- Un système ($v < 2$) réagit à une modification d'un paramètre intensif par une **rupture d'équilibre** (en général, disparition d'une phase).

✓ Déplacements des équilibres

- Lois de déplacement d'un équilibre : $R_i \frac{1}{2} P_i ; \Delta_r H^0 ; \sum \nu_{B, \text{gaz}}$.

Il faut mémoriser la règle de **Van't Hoff** sur l'influence de la **température** :
si T augmente \Rightarrow évolution dans le sens où $\Delta_r H^0$ est positif.

Il faut mémoriser la règle de **Le Chatelier** sur l'influence de la **pression** :
si p augmente \Rightarrow évolution dans le sens où $\sum \nu_{B, \text{gaz}}$ est négatif.

- Ces résultats peuvent être retrouvés en déterminant le signe de l'affinité chimique élémentaire $d\mathcal{A}$ provoquée par diverses perturbations :
 - variation de température (à p constante),
 - variation de pression (à T constante),
 - influence de l'introduction d'un constituant inerte, à T et V constants ou à T et p constantes,
 - introduction d'un constituant actif.

Dans chacun de ces cas, on différentie la relation :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left[Q_r(n_B) \times \left(\frac{p}{n_{T,0} p^0} \right)^{\sum \nu_B} \right] \quad (\text{avec } Q_r(n_B) = \prod_B n_B^{\nu_B})$$

par rapport à la variable envisagée, toutes les autres grandeurs étant supposées bloquées.

Pour une variation de température (à p constante), on a : $d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T} dT$.

Pour une variation de pression (à T constante), on a : $d\mathcal{A} = -RT \sum \nu_B \frac{dp}{p}$.

Mise en œuvre

Méthode n° 1

Comment calculer la variance d'un système à l'équilibre ?

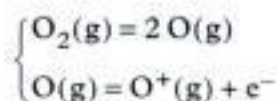
→ Savoir faire

- ❶ Écrire la formule de Gibbs : $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.
- ❷ Dénombrer toutes les espèces physico-chimiques présentes, y compris les solvants éventuels : on obtient n .
- ❸ Faire le bilan des réactions chimiques indépendantes liant ces espèces : on obtient \mathcal{R} .
- ❹ L'opérateur a-t-il fixé des conditions initiales telles qu'à l'équilibre les fractions molaires des réactifs ou des produits seront en relation simple ? Si c'est le cas il faut compter le nombre de ces relations particulières : on obtient \mathcal{P} .
- ❺ Rajouter 2. Ce nombre correspond à l'équilibre thermique et à l'équilibre mécanique du système.
- ❻ Faire le décompte des différentes phases du système : on obtient ϕ . On en déduit v .

→ Application

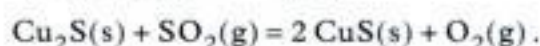
Déterminer la variance des systèmes suivants.

- a) Un système gazeux contenant initialement du dioxygène pur, porté à haute température contient $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{O}(\text{g})$, $\text{O}^+(\text{g})$ et e^- :



- b) Une solution aqueuse d'acide sulfurique à la concentration initiale de $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- c) Un mélange $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$, $\text{CuS}(\text{s})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{SO}_2(\text{g})$:



Solution

- a) ❶ $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

- ❷ $n = 4$. ❸ $\mathcal{R} = 2$.



Il ne faut pas qu'une équation bilan puisse être obtenue par combinaison linéaire d'autres équations bilan.

- ❹ $\mathcal{P} = 1$ car on part de O_2 pur et à l'équilibre $x(\text{O}^+) = x(\text{e}^-)$.

- ❺ p et T sont des facteurs d'équilibre, on rajoute 2.

On met 1 à la place de 2 si :



– Le système ne contient que des phases condensées, liquides ou solides, la pression n'est pas alors considérée comme un facteur d'équilibre.

– Le système contient une phase gazeuse, mais $K^0(T)$ ou Q_p ne font pas apparaître p . La pression n'est pas alors un facteur d'équilibre.

– L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est nulle. La température n'est pas alors un facteur d'équilibre.

③ $\phi = 1$.



– Les gaz ne forment qu'une phase.

– Il y a autant de phases que de solides ou liquides non miscibles entre eux.

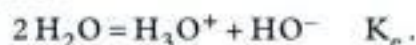
D'où $v = (4 - 2 - 1) + 2 - 1 = 2$.

Pour déterminer l'état d'équilibre, l'opérateur doit fixer **deux paramètres intensifs**, par exemple p et T .

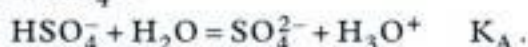
b) ① $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

② Une solution aqueuse d'acide sulfurique contient de l'eau, donc des ions H_3O^+ et OH^- , des ions hydrogènesulfate HSO_4^- et des ions sulfate SO_4^{2-} : $n = 5$.

③ Équilibre d'autoprotolyse de l'eau :



Ionisation partielle de l'ion HSO_4^- :



D'où $\mathcal{R} = 2$.

④ Relation d'électroneutralité de la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HO}^-].$$

Conservation du sulfate :

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = c.$$

D'où $\mathcal{P} = 2$.

⑤ Seul T est un paramètre intensif d'équilibre car la pression n'a pas d'influence sur les phases liquides.

⑥ $\phi = 1$.

D'où $v = (5 - 2 - 2) + 1 - 1 = 1$.

La donnée de la **température** permet de calculer toutes les concentrations par l'intermédiaire de $K_e(T)$, $K_A(T)$ et des relations d'électroneutralité et de conservation de la matière.

c) ① $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

② $n = 4$.

③ $\mathcal{R} = 1$.

④ $\mathcal{P} = 0$.

⑤ Seul T est un paramètre intensif d'équilibre.

En effet $K^0(T) = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}} \right)_e = \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{SO}_2}} \right)_e$ est indépendant de p .

⑥ $\phi = 3$, le système contient deux solides non miscibles Cu_2S et CuS et une phase gazeuse.

D'où $v = (4 - 1 - 0) + 1 - 3 = 1$.

La donnée de la **température** fixe le rapport des pressions partielles à l'équilibre.

La pression totale n'est pas un facteur d'équilibre, mais sa connaissance serait nécessaire pour déterminer les deux pressions partielles.

Exercices

Q.C.M.

Ex. 1 Craquage du méthane



La variance calculée par la règle de Gibbs est égale à :

- a) quatre : 3 constituants, 1 équilibre chimique, pression, température.
- b) trois : 3 constituants, 1 équilibre chimique, 2 paramètres physiques, 1 phase.
- c) un : on part de CH_4 pur.
- d) deux : 3 constituants, 1 équilibre chimique, 2 paramètres physiques, 2 phases.

Ex. 2 Variance fixée

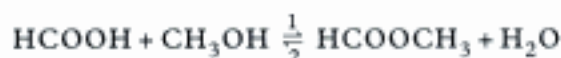
1) Un système triphasé possède deux degrés de liberté et les espèces sont liées par une réaction. Le nombre des espèces est égal à :

- a) 2 ; b) 3 ; c) 4 ; d) 5 ; e) 6.

2) Trois phases coexistent à une température fixée dans un système avec deux degrés de liberté et dont les espèces sont liées par deux réactions indépendantes. Le nombre d'espèces est alors égal à :

- a) 4 ; b) 5 ; c) 6 ; d) 7 ; e) 8.

Ex. 3 Estérification



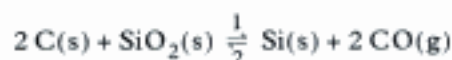
Les quatre liquides sont totalement miscibles, de plus : $\Delta_f H^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On part d'un mélange initial équimolaire en alcool et en acide.

À l'équilibre, la variance du système est égale à :

- a) 1 ; b) 2 ; c) 3 ; d) 0 ; e) -1.

Ex. 4 Préparation du silicium



$$\Delta_f H^0 = +344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

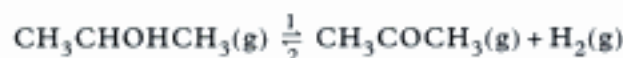
- a) Une augmentation de température provoque une évolution dans le sens 1.
- b) Une augmentation de pression à T constante provoque une rupture d'équilibre.
- c) Dans le cas général, la variance du système à équilibre est égale à 2.
- d) Il existe une relation entre la pression d'équilibre de $\text{CO}(\text{g})$ et la température.

Ex. 5 Vrai ou faux ?

- a) Pour une réaction, si $\Delta_r G^0(T)$ est très fortement positif (par exemple $\Delta_r G^0(T) = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), aucun produit n'est formé à p et T constantes.
- b) Pour un système fermé, soumis au seul travail $\delta W = -p dV$, G est minimal à l'équilibre, à T et p constantes.
- c) Si la pression partielle p_B du constituant gazeux B augmente à T = constante, alors μ_B augmente.
- d) L'addition d'un réactif gazeux dans un mélange à l'équilibre, maintenu à p et T constantes, s'accompagne toujours de la consommation de ce réactif.
- e) La valeur de l'avancement ξ_e pour un mélange gazeux est toujours indépendante de la pression.
- f) La réaction $\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{s}) = \text{C}(\text{s}) + \text{D}(\text{s})$, $\Delta_r G^0(T) < 0$, est totale dans le sens 1.

Niveau 1

Ex. 6 Synthèse de la propanone



a) Dans le cas général, calculer la variance du système.

Que devient-elle si l'on part de propan-2-ol pur ?

b) Exprimer l'affinité chimique du système dans le cas général en fonction des quantités de matière, de T et de p.

c) Quelle est l'influence d'une augmentation de température à p constante ? Justifier.

d) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à T constante ? Justifier.

Donnée : $\Delta_f H^0 = +54,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 7 Calculs de variances

a) On considère une solution saturée de glucose à la température T, sous la pression p. On admettra que la pression de vapeur du système est nulle.

Quel est le nombre ϕ de phases ?

Écrire la réaction d'équilibre.

Quelles sont les variables intensives qui décrivent l'état du système ? Quelle est la valeur de la variance v ?

Quelle est l'influence d'une addition d'eau (à p et T constantes), sans qu'elle provoque une rupture d'équilibre ?

b) On considère un soluté A soluble dans deux liquides non miscibles. On admettra que la pression de vapeur du système est nulle.

Dans le liquide L_1 , A est sous la forme de monomère. Dans le liquide L_2 , A est sous la forme de monomère A et de dimère A_2 .

Quelle est la variance de ce système biphasé ? De quel(s) paramètre(s) intensif(s) dépend l'état d'équilibre ?

Ex. 8 Dissociation thermique de PCl_5



Pour cette réaction : $\ln K^0(T) = -\frac{10\,570}{T} + 20,45$.

a) Quelle est la variance du système à l'équilibre dans le cas général ? Conclure.

b) Quelle est la variance dans le cas où l'équilibre est établi à partir de PCl_5 seul ?

c) Préciser le sens d'évolution du système :

- lors d'une augmentation de température à $p = \text{constante}$;
- lors d'une diminution du volume à température constante ;
- lors d'une addition isochlore et isotherme de PCl_5 ;
- lors d'une addition d'hélium à T et p constantes.

Ex. 9 Équilibre de Deacon



Le système, à l'équilibre, à la température T et sous la pression totale de 4 bar contient :

$n_1 = 0,3$ mol de HCl ; $n_2 = 0,012$ mol de O_2 ;
 $n_3 = 0,45$ mol de H_2O ; $n_4 = 0,72$ mol de Cl_2 .

a) Quelle est la variance du système à l'équilibre ?

b) Dans quel sens évoluerait un système obtenu en mélangeant les quatre gaz avec une pression partielle de 1 bar ?

c) À partir de l'état d'équilibre de la question a), on provoque l'addition isobare et isotherme :

- de dioxygène ;
- d'air ($1\text{ O}_2 + 4\text{ N}_2$) ;
- de dichlore.

Quel sera, dans chaque cas, le sens de déplacement de l'équilibre ?

Ex. 10 Réduction de ZnO par $\text{CO}(\text{g})$

Réalisée sous $p = 1$ bar, la réaction :



a comme enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G_1^0(1\,300\text{ K}) = +29,52\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Quelle est la variance du système à l'équilibre ?

b) Calculer la constante K^0 de l'équilibre (1).

c) Calculer le rapport minimal des pressions partielles $\eta = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$ nécessaire pour que la réaction ait lieu dans le sens \rightarrow (production de Zn) avec une pression de vapeur du zinc $p_{\text{Zn}} = 0,5$ bar.

Le monoxyde de carbone nécessaire est fabriqué à l'aide de la réaction :



d'enthalpie de réaction :

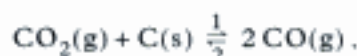
$$\Delta_r G_2^0(1\,300\text{ K}) = -56,900\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

d) Vérifier que cette réaction, qui a lieu dans les conditions de température et de pression établies en c), permet de fixer le rapport η à une valeur qui permet la production de zinc.

e) Quelle est la variance du système lorsque les deux équilibres sont présents dans le même récipient ?

Ex. 11 Équilibre de Boudouard

Dans un réacteur de 1 L, initialement vide, on introduit du carbone solide en excès et 0,1 mol de dioxyde de carbone gazeux. On porte l'ensemble à $1\,000^\circ\text{C}$. L'équilibre, dit de Boudouard, s'établit :



La densité, par rapport à l'air, des gaz à l'équilibre est égale à 1,24.

a) Calculer p ainsi que $K^0(1\,273\text{ K})$.

b) Quelle est la variance du système à l'équilibre ?

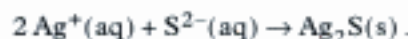
c) On introduit, dans des conditions isotherme et isobare, du diazote. Dans quel sens évolue l'équilibre ?

d) Même question pour une introduction isotherme et isobare de monoxyde de carbone.

e) Si l'on a introduit initialement 0,1 mol de C(s), quelle quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ doit-on introduire, pour qu'il ne reste à l'équilibre que des traces de C(s) à $1\,273\text{ K}$?

Ex. 12 Grillage du sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$

Les ions Ag^+ des films photographiques sont transformés en sulfure d'argent :



Puis le sulfure d'argent est traité à 600 K par le dioxygène selon la réaction :



a) Calculer $\Delta_r G^0(T)$. Quelle est la température d'inversion T_i de cet équilibre ?

b) Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur ce système à l'équilibre ?

c) Quelle est la variance de ce système à l'équilibre ?

d) Quelle est l'influence d'une addition isotherme et isobare de diazote ?

Données : voir page suivante.

Grandeurs standard supposées indépendantes de la température :

Espèce	Ag ₂ S	O ₂	Ag	SO ₂
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-31,31	0	0	-296,8
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	143,6	205	42,70	248,1

Niveau 2

Ex. 13 Variance d'équilibres simultanés

Dans un réacteur fermé maintenu à p et T constantes, on considère les deux équilibres simultanés :



a) Quelle est la variance dans le cas général ? Conclusion.

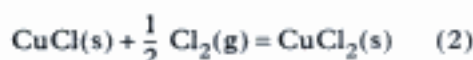
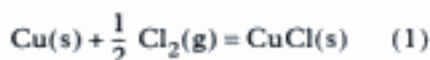
b) On part d'un mélange contenant initialement 2 moles d'ammoniac et 1 mole de CO_2 . Quelle est la nouvelle valeur de la variance ?

c) Déterminer l'équation permettant d'obtenir les quantités de matière à l'équilibre sachant que $p = 1 \text{ bar}$, $K_1^\circ(T) = 2,36 \cdot 10^6$ et $K_2^\circ(T) = 0,135$.

Donnée : $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Ex. 14 Autour des chlorures de cuivre

L'action du dichlore sur le cuivre conduit à étudier les deux réactions équilibrées suivantes :



a) Déterminer la variance de chacun des systèmes. Quelle conclusion en tire-t-on ?

b) Établir, en fonction de la température, la variation de l'enthalpie libre standard de ces deux réactions.

c) Reporter sur un même graphique les relations précédentes en fonction de la température (on se limitera à l'intervalle de 0 à 400 °C).

d) Préciser la nature des domaines d'équilibres et déterminer la zone d'existence de chaque espèce. Justifier votre réponse.

e) Montrer que CuCl solide ne se dismute pas en $\text{Cu}(\text{s}) + \text{CuCl}_2(\text{s})$ quelle que soit la température.

f) Du dichlore, sous la pression constante de 1,5 bar, circule dans un tube en cuivre à la température de 300 °C.

Le métal est-il attaqué ? Si oui, quels sont les produits formés ? Obtient-on le même résultat à 0 °C ?

Données : grandeurs thermodynamiques standard considérées comme constantes sur l'intervalle 0-400 °C (voir colonne suivante).

Espèce	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu(s)	0	33,2
CuCl(s)	-137	87,6
CuCl ₂ (s)	-218,3	108,2
Cl ₂ (g)	0	223

Ex. 15 Du dioxyde de soufre aux oléums

On s'intéresse à la réaction :



Pour cette réaction : $\ln K^\circ(T) = \frac{23\,815}{T} - 22,5$.

Les industriels travaillent vers 430 °C, sous $p = 1 \text{ bar}$, avec un léger excès de dioxygène provenant de l'air par rapport à la quantité stœchiométrique 2 SO_2 pour 1 O_2 .

1) Préciser la variance du système dans les deux cas suivants :

a) l'équilibre est réalisé en partant de dioxygène pur et de dioxyde de soufre ;

b) le dioxygène pur est remplacé par l'air (modèle chimique : 20 % O_2 et 80 % N_2).

En déduire les paramètres à choisir pour définir l'équilibre.

2) Choix de la composition.

a) Partons de λ moles de O_2 pur et de $1 - \lambda$ moles de SO_2 . Dresser un bilan d'avancement de réaction et donner la relation liant à l'équilibre le paramètre de composition λ , l'avancement ξ , la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ et la pression totale p .

b) À T et p fixées, pour quelle valeur de λ a-t-on un avancement ξ maximal ?

c) Si nous supposons que nous partons désormais des proportions stœchiométriques, 2 moles de SO_2 pour 1 mole de O_2 pur, et que l'équilibre est atteint. Quelle est l'influence d'un ajout de diazote à T et p fixées sur l'état d'équilibre ?

d) Conclure à ce niveau sur la meilleure composition théorique du mélange initial.

Comment comprendre alors les choix industriels ?

3) Choix de la température.

a) Dans quelle zone de température faut-il travailler du point de vue thermodynamique ?

b) Même question du point de vue cinétique.

c) Comment peut-on interpréter le choix industriel ?

d) Si la réaction se fait sous contrôle thermodynamique dans les proportions 2 mol de SO_2 et 5 mol d'air, calculer la constante d'équilibre à 430 °C = 703 K, puis le taux de conversion du dioxyde de soufre en trioxyde, sous pression fixée à 1 bar.

e) En réalité, en l'absence du catalyseur, on ne dépasse pas un taux de conversion de 1 %. Il est

nécessaire de laisser le mélange au contact du catalyseur sur une durée de l'ordre de deux minutes pour atteindre le taux de conversion du **d**), ce qui fixe le temps de séjour du mélange dans le réacteur.

Si l'on avait choisi une température de travail de 300 °C, la durée de séjour devrait-elle être plus courte ou plus longue que deux minutes ?

4) Choix de la pression.

a) Préciser, en justifiant quantitativement votre réponse, l'influence de la pression sur l'équilibre étudié.

b) Comment interpréter alors le choix de la pression atmosphérique par les industriels ?

Niveau 3

Ex. 16 Raffinage du nickel par carbonylation

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par l'intermédiaire du nickel carbonyle (tétracarbonylnickel) $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ce complexe se forme à température modérée et pression ordinaire par simple passage de monoxyde de carbone gazeux sur des pastilles de nickel.



Après séparation, le nickel carbonyle est décomposé selon la réaction inverse pour donner du métal d'une pureté proche de 99,9 %.

1) Étude thermodynamique de la réaction (1).

a) À l'aide des données thermodynamiques fournies, établir, en fonction de la température absolue T , les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G^0$, dans les domaines de température 0-43 °C et 43-200 °C.

b) Tracer le graphe de $\Delta_r G^0$ en fonction de T . Quelle est la température d'inversion de l'équilibre ?

c) Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle gazeux ?

Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de pression à température constante ?

d) Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle liquide ? Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de température à pression constante ?

e) Pour une pression totale de 1 bar, à quelle température sera-t-il judicieux de se placer pour former le nickel carbonyle et le séparer facilement des impuretés, peu volatiles, contenues dans le métal ? On choisira entre 20 °C, 40 °C, 50 °C, 100 °C, 160 °C ou 200 °C.

f) Comment pourrait-on séparer le nickel carbonyle et le monoxyde de carbone ?

g) Quelle température conviendra le mieux pour décomposer le nickel carbonyle à une pression totale de 1 bar ? On choisira entre 20 °C, 40 °C, 50 °C, 100 °C, 160 °C ou 200 °C.

2) Étude thermodynamique de la réaction (1) à la pression de 20 bar.

a) Se placer à une pression supérieure à 1 bar permet de faire la synthèse du nickel carbonyle à plus haute température. Quel peut être l'intérêt de faire cette synthèse à plus haute température ?

b) Déterminer la température de vaporisation du nickel carbonyle sous une pression de 20 bar. Quel sera l'état physique du nickel carbonyle à 160 °C et 20 bar ?

c) Établir l'équation donnant la fraction molaire x en nickel carbonyle du mélange gazeux en équilibre avec du nickel en excès, sous une pression de 20 bar à 160 °C. La teneur du mélange est-elle proche de 90, 70, 50 ou 30 % en nickel carbonyle ?

Données numériques :

Grandeurs standard supposées indépendantes de la température :

Espèce	Ni(s)	CO(g)	Ni(CO) ₄ (ℓ)
$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-110,5	-632
$S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	31	197,6	320

$$T_{\text{éb}}^*(\text{Ni}(\text{CO})_4, \ell) = 43 \text{ °C et}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ni}(\text{CO})_4, \ell) = +30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ex. 17 Étude d'un équilibre chimique hétérogène

Soit l'équilibre hétérogène :



pour lequel on suppose que l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température.

a) Calculer la variance de cet équilibre. L'interpréter.

b) Aux deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre p_1 et p_2 suivantes :

$$T_1 = 1\,223 \text{ K} ; \quad p_1 = 4\,660 \text{ Pa} ;$$

$$T_2 = 1\,323 \text{ K} ; \quad p_2 = 29\,610 \text{ Pa}.$$

En déduire $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.

c) Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, maintenu à la température $T_3 = 1\,273 \text{ K}$, on place :

- 0,1 mole d'oxyde cuivrique CuO solide ;
- 0,01 mole d'oxyde cuivreux Cu_2O solide ;
- n moles de dioxygène.

Calculer numériquement l'affinité initiale $\mathcal{A}_{\text{E.I.}}$ du système dans les deux cas suivants :

$$(\alpha) \quad n = 0,01 ; \quad (\beta) \quad n = 0,02.$$

Prévoir, dans chacun des deux cas (α) et (β), le sens de l'évolution du système.

d) Calculer, dans les deux cas (α) et (β), les quantités (exprimées en moles) des trois constituants à l'équilibre.

e) À partir de l'équilibre obtenu en **c)** pour (α) ($n = 0,01$), on fait varier la température T de $dT = 1$ K, tous les autres paramètres étant maintenus constants.

Calculer numériquement la variation $d\mathcal{A}$ de l'affinité du système.

f) On laisse maintenant le système évoluer vers l'équilibre à la température $T + dT$. Dans quel sens la réaction se produit-elle ? Préciser l'état final du système.

g) À partir de l'équilibre obtenu en **c)** pour (α) ($n = 0,01$), on ajoute $dn = 10^{-3}$ mole d'oxyde cuivrique au système, tous les autres paramètres étant maintenus constants.

Prévoir l'évolution du système.

Indications

Ex. 1 Ex. 2 Ex. 3

Utiliser la règle des phases de Gibbs, en tenant compte des relations particulières éventuellement imposées par l'opérateur.

Ex. 4

Utiliser les règles qualitatives de Van't Hoff et de Le Chatelier.

Ex. 6

Utiliser l'expression de $Q_r(n_B, n_T, g, p)$ pour conclure en ne différentiant l'expression que par rapport au paramètre modifié.

Ex. 7

Il s'agit de l'influence de la dilution sur la solubilité d'un composé soluble.

Ex. 9

Utiliser la bonne expression du quotient de réaction puis différentier l'expression de \mathcal{A} par rapport au seul paramètre qui varie.

Ex. 11

La densité d'un gaz est égale à la masse d'une mole de ce gaz divisée par 29.

e) L'équilibre de Boudouard est toujours réalisé.

Ex. 14

d) Utiliser les lois qualitatives du déplacement d'équilibre pour trouver les bons domaines : l'influence de la température permet de conclure.

La grandeur portée en ordonnée est une mesure de p_{Cl_2} . Placer alors le point correspondant à la température $T = 573$ K et $p_{\text{Cl}_2} = 1,5$ bar, et voir dans quel domaine d'existence il se situe.

Ex. 17

c) Vous connaissez $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$, lequel permet de déterminer \mathcal{A} puis de conclure sur le sens d'évolution du système.

d) Tenir compte des conclusions de la question précédente.

e) Prendre l'expression littérale de $d\mathcal{A}$ en fonction de dT .

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

Pour cet équilibre, on dispose de :

- 3 constituants,
- 1 équilibre chimique,
- pas de relation particulière,
- deux phases,
- la pression et la température sont deux paramètres intensifs physiques d'équilibre.

d'où : $v = (3 - 1 - 0) + 2 - 2 = 2$.

Bonne réponse : d).

Exercice 2

1)  La variance d'un système physico-chimique correspond au nombre de degrés de liberté de ce système.

$$v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi.$$

$$2 = (n - 1 - 0) + 2 - 3 \Rightarrow n = 4.$$

Bonne réponse : c).

2) Le fait que la température soit fixée entraîne une contrainte supplémentaire.

$$2 = (n - 2 - 1) + 2 - 3 \Rightarrow n = 6.$$

Bonne réponse : c).

Exercice 3

Les quatre espèces sont liées par un équilibre chimique, d'où : $n = 4$ et $\mathcal{R} = 1$.

Le fait de partir d'un mélange initial équimolaire en alcool et en acide implique qu'à l'équilibre :

$$\begin{cases} n_{\text{alcool}} = n_{\text{acide}} \\ n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} \end{cases}$$

On obtient ainsi deux relations particulières : $\mathcal{P} = 2$.



La température n'est pas un paramètre physique d'équilibre car $\Delta_r H^0 \approx 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. On peut considérer, de plus, que la pression a peu d'influence sur les phases condensées.

Les quatre espèces ne forment qu'une seule phase liquide : $\phi = 1$.

$$v = (4 - 1 - 2) + 0 - 1 = 0.$$

Bonne réponse : d).

Exercice 4

a) **Vrai** : il est d'abord nécessaire de calculer la variance du système à l'équilibre : 4 espèces ; 1 équilibre chimique ; pas de relation particulière ; p et T sont des facteurs d'équilibre ; 4 phases.

$$v = (4 - 1 - 0) + 2 - 4 = 1. \text{ L'équilibre est monovariant.}$$

La transformation ne s'effectuant pas à pression constante, une augmentation de température fait évoluer le système vers un nouvel état d'équilibre dans le sens 1 avec augmentation de la pression de CO à l'équilibre.

- b) **Vrai** : le système étant monovariant, si la température reste constante, une augmentation de pression provoque une rupture d'équilibre dans le sens 2 : disparition de Si(s).
- c) **Faux** : $v = 1$.
- d) **Vrai** : il s'agit de la relation de définition de la constante d'équilibre $K^0(T)$.

$$K^0(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{(p^0)^2} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right), \text{ soit } \ln\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right) = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{2RT}.$$

Exercice 5

- a) **Faux** : ce n'est pas le signe de $\Delta_r G^0(T)$ qui décide du sens d'évolution d'un système en réaction chimique.
Condition d'évolution : $\Delta_r G \, d\xi < 0$ et sauf dans le cas de réactions entre solides purs, $\Delta_r G$ n'est pas égal à $\Delta_r G^0(T)$.
Seule conclusion possible : l'équilibre sera faiblement déplacé dans le sens (1) car $K^0(T)$ est très faible.
Par exemple $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow K^0(298 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{-18}$.

- b) **Faux** : $dG = Vdp - SdT$. Si T et p restent constantes, $dG = 0$ et G reste constant.

- c) **Vrai** : par définition : $\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right)$; si p_B augmente, μ_B augmente.

- d) **Faux** : soit dn_1 la quantité élémentaire ajoutée du réactif B_1 de nombre stœchiométrique ν_1 , alors :

$$d\mathcal{A} = RT \frac{dn_1}{n_{T,g}} \left(\sum \nu_B - \frac{\nu_1}{x_{B_1}} \right).$$

Si $\sum \nu_B < 0$, comme $\nu_1 < 0$, il faut étudier le signe de la parenthèse.

- e) **Faux** : $K^0(T)$ ne dépend pas de la pression, mais dans son expression, ξ_e et p apparaissent si $\sum \nu_B \neq 0$.

- f) **Vrai** : par définition $\Delta_r G = \sum \nu_B \mu_B$ et c'est le signe de $\Delta_r G$ qui conditionne le sens d'évolution du système.

Mais si le système ne contient que des solides non miscibles alors $\mu_B = \mu_B^*$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) < 0$.

Or $\Delta_r G \, d\xi < 0$ donc $d\xi > 0$: évolution dans le sens 1. Mais avec une variance égale à $v = (4 - 1 - 0) + 2 - 4 = 1$, il y a réaction totale dans le sens 1 jusqu'à disparition de A ou B.

Exercices de niveau 1

Exercice 6

- a) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{g}) \xrightarrow{\frac{1}{2}} \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ schématisé par : $\text{A}(\text{g}) \xrightarrow{\frac{1}{2}} \text{B}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.

Calcul de v dans le cas général :

3 espèces liées par un équilibre chimique sans relation particulière, p et T sont des paramètres physiques d'équilibre et l'ensemble est sous la forme gazeuse.

D'où : $v = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3$.

Cas particulier : on part de A pur. À l'équilibre : $n(\text{B}, \text{g}) = n(\text{H}_2, \text{g})$, ce qui constitue une relation particulière.

$$v' = (3 - 1 - 1) + 2 - 1 = 2.$$

b) $\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q(T, p, \xi)$.

Le quotient de réaction $Q_r(T, p, \xi)$ s'écrit en faisant intervenir les activités des espèces hors équilibre :

$$Q_r(T, p, \xi) = \prod_B a_B^{v_B} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{v_B}.$$

Or $p_B = x_B p = \frac{n_B p}{n_{T, g}}$, d'où :

$$Q_r(T, p, \xi) = \prod_B \left(\frac{n_B p}{n_{T, g} p^0} \right)^{v_B} = \prod_B n_B^{v_B} \left(\frac{p}{n_{T, g} p^0} \right)^{\sum v_B}.$$

En notant $Q_r(n_B) = \prod_B n_B^{v_B}$: $Q_r(T, p, \xi) = Q_r(n_B) \left(\frac{p}{n_{T, g} p^0} \right)^{\sum v_B}$.

Dans ce cas : $\sum v_B = 2 - 1 = 1$.

D'où : $Q_r = \frac{n_B n_{H_2}}{n_A n_{T, g}} \frac{p}{p^0}$ et $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \left(\frac{n_B n_{H_2}}{n_A n_{T, g}} \frac{p}{p^0} \right)$.

c) À p constante : $d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T} dT$.

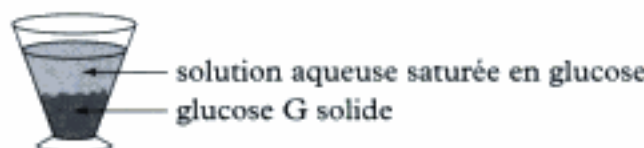
$\Delta_r H^0 > 0$; $dT > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} > 0$: évolution du système dans le **sens 1**.

d) À T constante : $d\mathcal{A} = -RT \frac{dp}{p}$.

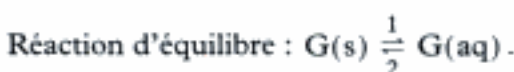
$dp > 0$; $d\mathcal{A} < 0$: évolution du système dans le **sens 2** ; ceci est en accord avec la règle de Le Chatelier.

Exercice 7

a)



Présence de **deux phases** : une phase solide et une solution aqueuse.



Variables intensives : p , T , x_G .

$n = 2$, $\mathcal{R} = 1$, $\mathcal{P} = 0$ et $\phi = 2$, d'où : $v = (2 - 1 - 0) + 2 - 2 = 1$.

La donnée d'un paramètre intensif fixe l'état du système, par exemple $T \Rightarrow K^0(T) = \frac{c_G}{c^0}$.

L'addition d'eau entraîne une diminution instantanée de c_G ; pour rétablir l'équilibre, du glucose solide se dissout jusqu'à ce que sa concentration redevienne égale à $(c_G)_{\text{eq}}$.

b) Trois espèces chimiques contenues dans deux solvants : $n = 5$.

Deux équilibres chimiques indépendants, sans relation particulière : $\mathcal{R} = 2$ et $\mathcal{P} = 0$.

La pression n'a pas (peu) d'influence sur les phases liquides, d'où :

$$v = (5 - 2 - 0) + 1 - 2 = 2.$$

Pour fixer l'état d'équilibre, l'opérateur doit **imposer la température T et la fraction molaire initiale en phénol**.

- Si T est fixée \Rightarrow constante de partage $K^0 = \frac{[A_{L_2}]}{[A_{L_1}]} = f(T)$

$$\text{constante de dimérisation } K^0 = c^0 \frac{[A_{2,L_2}]}{[A_{L_2}]^2} = g(T).$$

- $n_0(A) = n(A)_{L_1} + n(A)_{L_2} + 2n(A_2)_{L_2}$.

Exercice 8

- a) $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

$n = 3$: PCl_5 , PCl_3 , Cl_2 ; $\mathcal{R} = 1$; $\mathcal{P} = 0$; $\phi = 1$.

D'où $v = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3$.

Pour déterminer l'état d'équilibre, il faut fixer la pression, la température et un facteur de composition.

- b) Si on part de PCl_5 seul, alors à l'équilibre :

$$x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} \quad \text{soit} \quad \mathcal{P} = 1, \quad \text{d'où} \quad v = 2.$$

Si p et T sont fixées, les 3 pressions partielles sont déterminées.

- c) • Quel est le signe de $\Delta_r H^0$?

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K^0(T) ; \text{ soit } \ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}.$$

$\ln K^0(T) = -\frac{10\,570}{T} + 20,45$, soit $\Delta_r H^0 = +87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: la dissociation thermique de PCl_5 est endothermique.

Une augmentation de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le **sens de la dissociation de PCl_5** .

-  Une diminution de volume à $T = \text{constante}$ correspond à une augmentation de pression du système.

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{T,g}}} \times \frac{p}{p_0} \right).$$

$d\mathcal{A} = -RT \frac{dp}{p}$, $dp > 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0$, évolution du système dans le **sens 2** : diminution de la quantité de matière gazeuse.

- Addition de PCl_5 à T et V constants.

Cela correspond à une augmentation instantanée de :

n_{PCl_5} qui varie de dn ;

$n_{\text{T,g}}$ qui varie de dn ;

p qui varie de dp .

$$\text{D'où : } d\mathcal{A} = -RT \left(-\frac{dn}{n_{\text{PCl}_5}} - \frac{dn}{n_{\text{T,g}}} + \frac{dp}{p} \right) = +RT \frac{dn}{n_{\text{PCl}_5}},$$

car à T et V constants $pV = n_{\text{T,g}} RT \Rightarrow p = \text{cte} \times n_{\text{T,g}}$ et $\frac{dn}{n_{\text{T,g}}} = \frac{dp}{p}$.

$d\mathcal{A} > 0$: consommation de PCl_5 par évolution de l'équilibre dans le **sens 1**.

• Addition d'un gaz inerte à p et T constantes.

$$n_{T,g} \text{ varie de } dn : d\mathcal{A} = -RT \left(-\frac{dn}{n_{T,g}} \right) = +RT \frac{dn}{n_{T,g}}.$$

$d\mathcal{A} > 0$: **dissociation de PCl_5** .

Exercice 9

a) $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

$n = 4$, quatre espèces liées par un équilibre chimique ($\mathcal{R} = 1$), sans contrainte particulière imposée par l'opérateur ($\mathcal{P} = 0$).

2 représente les paramètres physiques p , pression totale, et T , température.

Une seule phase gazeuse, $\phi = 1$.

$$v = (4 - 1 - 0) + 2 - 1 = 4.$$

b) Calcul de $K^0(T) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{Cl}_2}^2 p^0}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}}$.

$$(n_T)_{\text{gaz}} = 1,482 \text{ mol} ; p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} p = \frac{0,45}{1,482} \times 4 = 1,21 \text{ bar} ;$$

$$p_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} p = \frac{0,72}{1,482} \times 4 = 1,94 \text{ bar} ; p_{\text{O}_2} = \frac{0,012}{1,482} \times 4 = 0,032 \text{ bar} ;$$

$$p_{\text{HCl}} = x_{\text{HCl}} p = \frac{0,3}{1,482} \times 4 = 0,81 \text{ bar} ; K^0(T) = \frac{1,21^2 \times 1,94^2 \times 1}{0,81^4 \times 0,032} ;$$

$$K^0(T) = 400.$$

$$Q_r(T, p, \xi) = \prod_B a_B^{\nu_B}, \text{ les activités étant prises hors équilibre.}$$

$$Q_r(T, p, \xi) = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}^2)_{\text{h.é.}} (p_{\text{Cl}_2}^2)_{\text{h.é.}} p^0}{(p_{\text{HCl}}^4)_{\text{h.é.}} (p_{\text{O}_2})_{\text{h.é.}}},$$

$$\text{or : } (p_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{h.é.}} = (p_{\text{Cl}_2})_{\text{h.é.}} = (p_{\text{HCl}})_{\text{h.é.}} = (p_{\text{O}_2})_{\text{h.é.}} = 1 \text{ bar}$$

$$\text{d'où : } Q_r(T, p, \xi) = 1.$$

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r(T, p, \xi)} \right) = RT \ln 400 > 0.$$

Le système évolue donc dans le **sens direct** (sens 1), fabrication de dichlore.

c) $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q_r(T, p, \xi)$; dans le quotient de réaction $Q_r(T, p, \xi)$, explicitons les pressions partielles sous la forme : $p_B = x_B p = \frac{n_B p}{\sum_B n_B} = n_B \times \frac{p}{n_T}$.

$$n_T \text{ représente la quantité totale de matière gazeuse.}$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Cl}_2}^2 n_T}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2}} \times \frac{p^0}{p} \right).$$

Nous allons partir de cette expression particulière de A pour étudier les différentes perturbations apportées au système. Ce système était en équilibre, donc les quantités de matière n_B représentent les quantités n_B données en début d'énoncé.

- L'introduction, à p et T constantes, de dioxygène modifie n_{O_2} qui varie de dn et n_T qui varie de dn , les autres quantités de matière étant inchangées :

$$dA = -RT \left(\frac{dn}{n_T} - \frac{dn}{n_{O_2}} \right) = RT \frac{dn}{n_T} \left(\frac{1}{x_{O_2}} - 1 \right),$$

or $x_{O_2} = 8,1 \cdot 10^{-3}$, d'où : $dA > 0$.

Nous partons d'un état d'équilibre $A = 0$, le système subit une petite augmentation de son affinité chimique : $dA > 0$, il évolue donc dans le **sens 1** (consommation du dioxygène).

- Introduction, à p et T constantes, d'air :

n_{O_2} varie de dn_{O_2} et n_T varie de $5dn_{O_2}$ (il faut tenir compte du diazote : 4 N_2 pour 1 O_2).

$$dA = -RT \, dn_{O_2} \left(\frac{5}{n_T} - \frac{1}{n_{O_2}} \right) = RT \frac{dn_{O_2}}{n_T} \left(\frac{1}{x_{O_2}} - 5 \right).$$

$dA > 0$: évolution dans le sens direct, **sens 1**.

- Introduction, à p et T constantes, de dichlore : n_{Cl_2} varie de dn_{Cl_2} et n_T varie de dn_{Cl_2} .

$$dA = -RT \left(\frac{dn_{Cl_2}}{n_{Cl_2}} + \frac{dn_T}{n_T} \right).$$

$dA < 0$: évolution dans le sens inverse, **sens 2**.

L'évolution du système en équilibre est en accord avec la loi de modération (principe de Le Chatelier), on obtient un nouvel état d'équilibre ($v = 4$) et la réaction se produit dans le sens de la consommation de l'espèce introduite.


Exercice 10

a) $v = (n - R - P) + 2 - \phi = (4 - 1 - 0) + 2 - 2 = 3$.

Pour déterminer l'état d'équilibre, il faut fixer p , T et un facteur de composition.

b) $K^0(T) = \exp \left(\frac{-\Delta_r G_1^0(1\,300\,K)}{1\,300R} \right) = \exp \left(\frac{-29\,520}{1\,300 \times 8,314} \right) = 0,065$.

c) $K^0(T) = p_{Zn} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{p_{Zn}}{\eta_{\text{éq}}}$ et $Q_r(T) = \frac{p_{Zn}}{\eta_{\text{h.é.}}}$.

 $A = A^0 - RT \ln Q_r(T) = RT \ln K^0(T) - RT \ln Q_r(T)$
 $A = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r(T)} \right).$

$$A = RT \ln \left(\frac{\eta_{\text{h.é.}}}{\eta_{\text{éq}}} \right).$$

Pour que la réaction évolue dans le sens 1, il faut qu'elle ait une affinité chimique positive :

$$A > 0 \Rightarrow \eta_{\text{h.é.}} > \eta_{\text{éq.}}$$

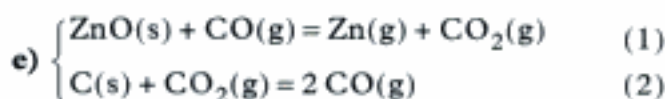
$$\eta_{\text{éq}} = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{p_{Zn}}{K^0} = \frac{0,5}{0,065} = 7,7. \text{ Donc } A > 0 \Rightarrow \eta_{\text{h.é.}} = \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)_{\text{h.é.}} > 7,7.$$

d) L'équilibre de Boudouard impose $K_2^0(1\ 300\text{K}) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0} = \exp\left(\frac{56\ 900}{1300 \times 8,314}\right)$.

Soit $\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0} = 193$; de plus $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 1 - p_{\text{Zn}} = 0,5\ \text{bar}$.

On en déduit $\begin{cases} p_{\text{CO}} = 0,4987\ \text{bar} \\ p_{\text{CO}_2} = 0,0013\ \text{bar} \end{cases}$ soit $\eta = 193 > 7,7$.

Ce rapport des pressions partielles de CO et CO₂ est suffisant pour réduire ZnO(s) à 1 300 K.



$n = 5$: ZnO, C, CO, CO₂, Zn ; $\mathcal{R} = 2$; $\mathcal{P} = 0$; $\phi = 3$.

D'où $\nu = (5 - 2 - 0) + 2 - 3 = 2$.

Les données de p et T fixent les états des équilibres (1) et (2).

Exercice 11

a)	CO ₂ (g)	+	C(s)	$\frac{1}{2}$	2 CO(g)	$n_{\text{T, g}}$
État initial/mol	0,1		excès		0	0,1
État final/mol	$0,1 - \xi_{\text{éq}}$		excès		$2\xi_{\text{éq}}$	$0,1 + \xi_{\text{éq}}$

 Par définition, la densité d'un gaz par rapport à l'air correspond au rapport de la masse d'un certain volume de gaz à la masse du même volume d'air (de masse molaire moyenne $29\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$d = \frac{(0,1 - \xi_{\text{éq}}) \times 44 + 2\xi_{\text{éq}} \times 28}{(0,1 + \xi_{\text{éq}}) \times 29} = 1,24 \ ; \text{ d'où : } \xi_{\text{éq}} = 3,36 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}.$$

$$p = \frac{(0,1 + \xi_{\text{éq}})RT}{V} = \frac{0,1336 \times 8,314 \times 1\ 273}{10^{-3}} = 1,41 \cdot 10^6\ \text{Pa} = 14,14\ \text{bar}.$$

$$p_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} p = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{0,1 + \xi_{\text{éq}}} = 7,11\ \text{bar} \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 7,03\ \text{bar}.$$

$$K^0(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0} = 7,19 \text{ à } 1\ 273\ \text{K}.$$

b) $n = 3$, $\mathcal{R} = 1$, $\mathcal{P} = 0$, $\phi = 2$ (1 solide + 2 gaz) : $\nu = (3 - 1 - 0) + 2 - 2 = 2$

 Les gaz ne forment qu'une phase.

Il est nécessaire de fixer deux paramètres intensifs pour déterminer un état d'équilibre : par exemple p et T .

$$\begin{cases} T \text{ donnée} \Rightarrow K^0(T) \text{ est fixée ;} \\ p \text{ donnée} \Rightarrow p = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}. \end{cases}$$

- c)  L'introduction de dn mole de diazote modifie de dn la quantité totale de matière gazeuse.

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\frac{n_{\text{CO}}^2 p}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{T,g}} p^0} \right).$$

Donc à p et T constantes :

$$d\mathcal{A} = -RT dn \left(-\frac{1}{n_{\text{T,g}}} \right) = \frac{RT dn}{n_{\text{T,g}}} > 0.$$

Évolution du système dans le sens 1 : formation de CO.

d) $d\mathcal{A} = -RT \left(\frac{2dn}{n_{\text{CO}}} - \frac{dn_{\text{T,g}}}{n_{\text{T,g}}} \right).$

$$dn = dn_{\text{CO}} = dn_{\text{T,g}}, \text{ d'où : } d\mathcal{A} = RT \frac{dn}{n_{\text{T,g}}} \left(1 - \frac{2}{x_{\text{CO}}} \right); \text{ or } x_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p} = 0,503, \text{ d'où : } d\mathcal{A} < 0.$$

Évolution dans le sens 2 : consommation de CO.

e)	C(s)	+	CO ₂ (g)	$\frac{1}{2}$	2 CO(g)	$n_{\text{T,g}}$
Bilan initial/mol	0,1		n		0	n
Bilan final/mol	$0,1 - \xi'_{\text{eq}}$		$n - \xi'_{\text{eq}}$		$2\xi'_{\text{eq}}$	$n + \xi'_{\text{eq}}$

 Il reste une trace de carbone à 1 273 K, on peut donc prendre $\xi'_{\text{eq}} \approx 0,1 \text{ mol}$.

Les pressions partielles en CO et CO₂ vérifient toujours $K^0(1\,273\text{ K})$, soit :

$$K^0(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0} = \frac{n_{\text{CO}}^2 p}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{T,g}} p^0} = \frac{n_{\text{CO}}^2 n_{\text{T,g}} RT}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{T,g}} p^0 V} = \frac{n_{\text{CO}}^2 RT}{n_{\text{CO}_2} p^0 V}.$$

Application numérique : $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $V = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$; $n_{\text{CO}} = 0,2 \text{ mol}$;

$$n_{\text{CO}_2} = n - 0,1 \text{ mol} ; K^0(1\,273\text{ K}) = 7,19.$$

$$n = 0,689 \text{ mol}.$$

Exercice 12

a) $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

$$\Delta_r G^0(T) = (-296\,800 + 31\,310) - T(248,1 + 2 \times 42,7 - 143,6 - 205)$$

$$\Delta_r G^0(T) = -265\,490 + 15,1T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

 La température d'inversion T_i est la température pour laquelle $\ln K^0(T_i) = 0$, soit $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0 \Rightarrow T_i = 17\,580 \text{ K}.$$

La réaction proposée a donc toujours une constante d'équilibre très faible.

b) $d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T} dT$; si T augmente, alors $d\mathcal{A} < 0$ car $\Delta_r H^0 < 0$: évolution dans le **sens 2**.

c) $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi.$

$n = 4$: Ag_2S , O_2 , Ag , SO_2 .

$\mathcal{R} = 1$; $\mathcal{P} = 0$.

$\phi = 3$: 2 solides et un gaz.

D'où $v = (4 - 1 - 0) + 2 - 3 = 2$. Mais la pression n'est pas un facteur physique d'équilibre, donc $v = 1$.

 $\sum \nu_{B,g} = 1 - 1 = 0$: la pression p n'apparaît pas dans l'expression de $K^0(T)$ et n'est donc pas un facteur d'équilibre.

La fixation de la température permet de déterminer le rapport $\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}}\right)_{\text{eq}}$.

d)  Pour un solide ou un liquide non miscible : $a_B = 1$.

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}} \right)_{\text{h.é.}} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2}} \right)_{\text{h.é.}}.$$

\mathcal{A} ne fait pas intervenir la quantité de matière totale à l'état gazeux, donc l'introduction du gaz inerte He **ne modifie pas** les quantités de gaz (SO_2 et O_2) à l'équilibre.

Exercices de niveau 2

Exercice 13

a) $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

$n = 6$: 6 composés distincts.

$\mathcal{R} = 2$; $\mathcal{P} = 0$; $\phi = 1$: une seule phase gazeuse.

D'où : $v = (6 - 2 - 0) + 2 - 1 = 5$.

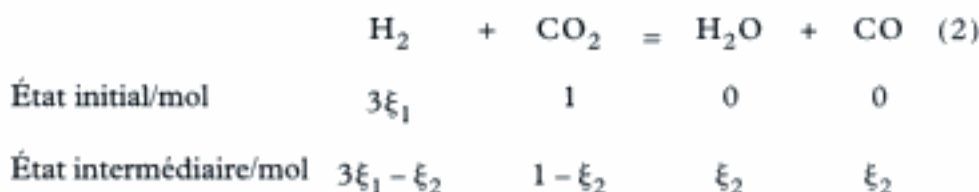
Dans le cas général, il faut fixer la pression, la température et 3 facteurs de composition.

b) Dans l'état d'équilibre ainsi obtenu, $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CO}}$, ce qui constitue une relation particulière : $\mathcal{P} = 1$.

La variance devient égale à 4.

Si p , T , n_{NH_3} , n_{CO_2} sont fixés, alors l'état d'équilibre est déterminé.

c) Application



D'où $n_{\text{T,g}} = 2 - 2\xi_1 + \xi_1 + 3\xi_1 - \xi_2 + 1 - \xi_2 + \xi_2 + \xi_2 = 3 + 2\xi_1$.

$K_1^0(T)$ et $K_2^0(T)$ sont vérifiées :

$$\begin{cases} K_1^0(T) = \frac{\xi_1(3\xi_1 - \xi_2)^3}{(2 - 2\xi_1)^2(3 + 2\xi_1)^2} = 2,36 \cdot 10^6 \\ K_2^0(T) = \frac{\xi_2^2}{(3\xi_1 - \xi_2)(1 - \xi_2)} = 0,135 \end{cases}$$

Résolution approchée : $K_1^0(T)$ est très élevée, donc $\xi_1 \approx 1$ mol, on en déduit, en reportant dans $K_2^0(T)$, $\xi_2 = 0,44$ mol.

La résolution rigoureuse grâce à MAPLE fournit $\xi_1 = 0,999735$ mol et $\xi_2 = 0,43990$ mol.

Exercice 14

a) $v_1 = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1$.

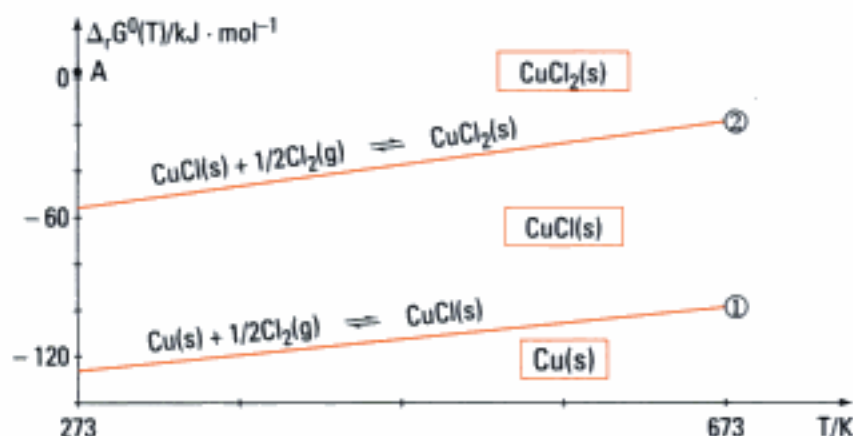
$v_2 = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1$.

Chaque équilibre est monovariant, donc si l'opérateur fixe T , $(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}$ est fixée.

b) $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$, d'où :

$\Delta_r G_1^0(T) = -137\,000 + 57,1T$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_2^0(T) = -81\,300 + 90,9T$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c)



d) Chaque équilibre est monovariant, donc si à partir d'un état d'équilibre, l'opérateur impose :

- soit p_{Cl_2} différente de $(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}$,

- soit T différente de T_{eq} en maintenant $(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}$,

il y a rupture d'équilibre avec disparition d'une phase solide.

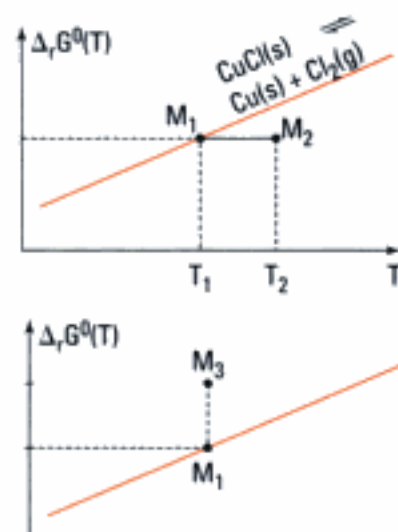
En M_1 : équilibre, coexistence de **CuCl(s)**, **Cl₂(g)**, **Cu(s)**.

L'opérateur amène le système à M_2 , $T_2 > T_1$, en maintenant $(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}$, $\Delta_r H_1^0 < 0 \Rightarrow$ **évolution dans le sens 2**, CuCl(s) se dissocie entièrement pour maintenir p_{Cl_2} constant.

En M_2 , le système contient uniquement **Cu(s)** et **Cl₂(g)**.

$$\Delta_r G_1^0(T) = -RT \ln K^0(T) = \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}}{p^0} \right).$$

En M_3 : $\Delta_r G = \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{Cl}_2})_{\text{h.é.}}} \right) < 0$.



L'opérateur impose, à T constante, $(p_{\text{Cl}_2})_{\text{h.é.}} > (p_{\text{Cl}_2})_{\text{éq.}}$, le cuivre est totalement transformé en CuCl(s) .

En M_3 , le système contient uniquement **CuCl(s) et $\text{Cl}_2(\text{g})$** .

Le même raisonnement, appliqué à l'équilibre (2) permet de placer le domaine d'existence de $\text{CuCl}_2(\text{s})$ en présence de $\text{Cl}_2(\text{g})$ au-dessus de la droite (2) et celui de CuCl(s) en présence de $\text{Cl}_2(\text{g})$ au-dessous de la droite (2).

e) On constate que pour tout T, CuCl(s) ne se dismute pas.

$$\text{f) } p_{\text{Cl}_2} = 1,5 \text{ bar ; à } 573 \text{ K : } (p_{\text{Cl}_2})_{\text{éq(1)}} = \exp \left(\frac{2\Delta_r G_1^0(573 \text{ K})}{573R} \right).$$

$(p_{\text{Cl}_2})_{\text{éq(1)}} = 9,7 \cdot 10^{-20} \text{ bar}$, la pression imposée étant très grande devant la pression d'équilibre, le cuivre (s) est entièrement oxydé en CuCl(s) .

$$\text{Pour l'équilibre (2) à } 573 \text{ K : } (p_{\text{Cl}_2})_{\text{éq(2)}} = \exp \left(\frac{2\Delta_r G_2^0(573 \text{ K})}{573R} \right) = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}.$$

Or $p_{\text{Cl}_2} \gg (p_{\text{Cl}_2})_{\text{éq(1)}}$ donc CuCl(s) est transformé en $\text{CuCl}_2(\text{s})$.

Nous avons placé le point $\left(273 \text{ K ; } \frac{1}{2} R \times 273 \ln 1,5 \right)$ sur le graphe, il s'agit du point A : il appartient au domaine d'existence de $\text{CuCl}_2(\text{s})$. **Pour tout T, le dichlore gazeux, sous $p = 1,5 \text{ bar}$, transforme le cuivre en chlorure de cuivre II.**

Exercice 15

$$1) \text{ a) } v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi.$$

$$n = 3 ; \mathcal{R} = 1 ; \mathcal{P} = 0 ; \phi = 1 \Rightarrow v = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3.$$

b)  L'ajout d'azote modifie n mais modifie aussi P.

$n = 4$: on tient compte de N_2 ; $\mathcal{P} = 1$: en effet à l'équilibre

$$x_{\text{O}_2} = \frac{1}{4} x_{\text{N}_2} - \frac{1}{2} x_{\text{SO}_3} \Rightarrow v = (4 - 1 - 1) + 2 - 1 = 3.$$

c) Il faut donc choisir **3 paramètres** : T, p et un facteur de composition.

2) a)	2 SO_2	+	O_2	=	2 SO_3	$n_{\text{T, g}}$
État initial/mol	$1 - \lambda$		λ			1
État d'équilibre/mol	$1 - \lambda - 2\xi$		$\lambda - \xi$		2ξ	$1 - \xi$

$$\text{D'où } K^0(T) = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 p^0}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2} p^0} = \frac{4\xi^2(1-\xi)}{(1-\lambda-2\xi)^2(\lambda-\xi)} \times \frac{p^0}{p}.$$

b) Avancement maximal.

$$\ln \left(K^0(T) \times \frac{p}{p^0} \right) = \ln 4 + 2 \ln \xi + \ln (1 - \xi) - 2 \ln (1 - \lambda - 2\xi) - \ln (\lambda - \xi).$$

En différentiant, $K^0(T)$, p et ξ étant constants :

$$0 = \frac{2d\lambda}{1-\lambda-2\xi} - \frac{d\lambda}{\lambda-\xi}, \text{ soit } d\lambda \left(\frac{2}{1-\lambda-2\xi} - \frac{1}{\lambda-\xi} \right) = 0.$$

On en déduit $\lambda = \frac{1}{3}$, l'avancement est maximal lorsque le **mélange initial est stœchiométrique**.

$$c) \mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \left(\frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{T,g}}}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \times \frac{p^0}{p} \right).$$

L'ajout de dn moles de N_2 (à p et T constantes) provoque une variation dn de $n_{\text{T,g}}$:

$$d\mathcal{A} = -RT \frac{dn}{n_{\text{T,g}}} < 0.$$

Évolution dans le sens (2) : décomposition de $\text{SO}_3(\text{g})$.

d) Il vaut mieux utiliser O_2 pur que de l'air. Mais l'air étant **gratuit**, les industriels utilisent un léger excès de O_2 par rapport à SO_2 (O_2 provenant de l'air).

3) a) Pour cet équilibre, $T_i = 1\,058\text{ K}$ ($\Delta_r G^0(T_i) = 0$).

Pour $T < T_i$, $\Delta_r G^0(T) < 0$ par exemple $K^0(298\text{ K}) = 8 \cdot 10^{24}$.

b) Aux basses températures, la cinétique de la réaction est très faible.

c) Le choix industriel ($T = 430\text{ °C}$) correspond à un compromis entre la cinétique et la thermodynamique.

d)	2SO_2	+	O_2	=	2SO_3	N_2	$n_{\text{T,g}}$
État initial/mol	2		1		0	4	7
Avancement ξ /mol	$2 - 2\xi$		$1 - \xi$		2ξ	4	$7 - \xi$

$$\text{Taux de conversion } \tau = \frac{\text{quantité de } \text{SO}_3 \text{ obtenue}}{\text{quantité de } \text{SO}_2 \text{ initiale}} = \frac{2\xi}{2} = \xi.$$



$K^0(703\text{ K})$ étant très grand, on peut considérer que l'on a $\tau \approx 1$.

$$\text{À } 703\text{ K} : K^0(703\text{ K}) = \exp \left(\frac{23\,815}{703} - 22,5 \right) = 8,7 \cdot 10^4 = \frac{4\tau^2(7-\tau)}{4(1-\tau)^3}; \text{ or } \tau \approx 1 \text{ soit } 1 - \tau = \varepsilon,$$

$$\text{soit } \frac{6}{\varepsilon^3} = 8,7 \cdot 10^4 \Rightarrow \varepsilon = 0,04, \text{ d'où } \tau = 96\%.$$

e) À 300 °C , le taux de conversion à l'équilibre serait plus grand, mais, la vitesse de la réaction étant plus faible, il faudra une durée de séjour plus longue.

4) a) $\sum \nu_{\text{B,g}} < 0$, donc une augmentation de pression favorise la formation de SO_3 .

b) Travailler sous p^0 n'oblige pas à utiliser des compresseurs.

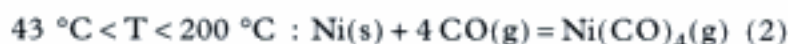
Exercices de niveau 3

Exercice 16

1) a) $0\text{ °C} < T < 43\text{ °C} : \text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l})$ (1)

$$\Delta_r G_1^0(T) = [-632 - 4 \times (-110,5)] \cdot 10^3 - T(320 - 31 - 4 \times 197,6)$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -190\,000 + 501,4T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



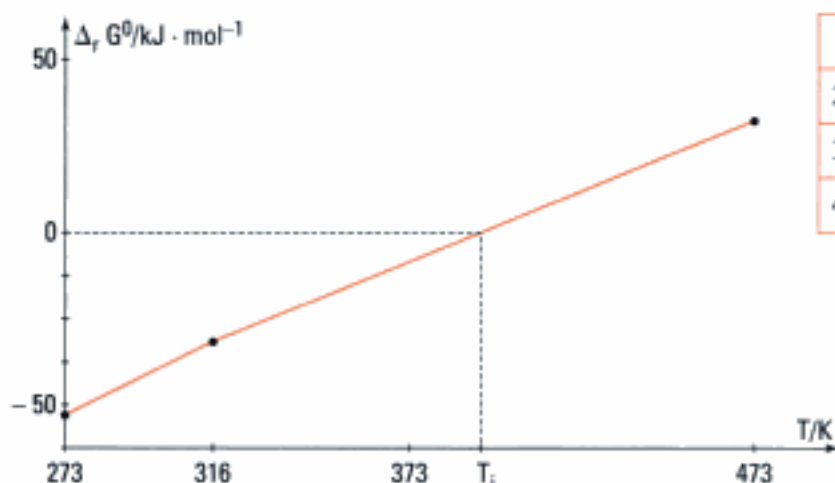
Il faut prendre en compte l'enthalpie standard de vaporisation de Ni(CO)_4 : $\Delta_{\text{vap}}H^0$ et l'entropie standard de

vaporisation de Ni(CO)_4 : $\Delta_{\text{vap}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{T_{\text{éb}}}$.

$$\Delta_r G_2^0(T) = [-632 + 30 - 4 \times (-110,5)] \cdot 10^3 - \left(320 + \frac{30\,000}{316} - 31 - 4 \times 197,6 \right)$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -160\,000 + 406,5T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- b) Température d'inversion :
 $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.
 $T_i = 393,6\text{ K}$
 $T_i = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$.



c) $v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi$.

$n = 3$: Ni, CO, Ni(CO)_4 ; $\mathcal{R} = 1$; $\mathcal{P} = 0$; $\phi = 2 \Rightarrow v = 3 - 1 - 0 + 2 - 2 = 2$.

Pour déterminer l'état d'équilibre il faut fixer p et T .

Si p augmente : évolution dans le sens de la synthèse de $\text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$ car il y a alors diminution de la quantité de matière gazeuse.

d) Il y a trois phases : $v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$.

$\Delta_r H^0 < 0$ donc si T augmente, évolution vers la dissociation de $\text{Ni(CO)}_4(\ell)$.

e) Sous 1 bar, on peut choisir de produire Ni(CO)_4 à l'état liquide en se plaçant à une température de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

f) En refroidissant le système gazeux à $T < 43\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni(CO)_4 se condense à l'état liquide, alors que CO reste gazeux.

g) Pour décomposer Ni(CO)_4 il faut choisir une température élevée, ici $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (voir 1)d).

2) a) Augmenter la température du milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de la réaction de synthèse.

b) Il s'agit de l'équilibre physique d'un corps pur : $B(\ell) = B(g)$ $K^0(T) = \frac{p_B}{p^0}$.

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{RT^2}, \text{ d'où : } d\left(\ln \frac{p_B}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

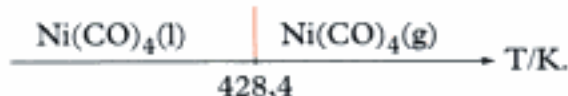
Bornes à utiliser dans l'intégration : $p_B = 1\text{ bar} \Rightarrow T_1 = 316\text{ K}$ et $p_B = 20\text{ bar} \Rightarrow T$,

$$\text{d'où } \ln\left(\frac{20}{1}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R} \left(\frac{1}{316} - \frac{1}{T}\right).$$

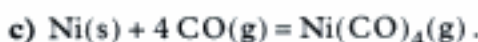
Application numérique :

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 = 30\,000\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow T = 428,4\text{ K}.$$

Sous 20 bar :



À 160 °C (160 + 273 = 433 K), Ni(CO)₄ est **gazeux** sous 20 bar.



x : fraction molaire de Ni(CO)₄(g) ;

(1 - x) fraction molaire de CO(g).

$$K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(433 \text{ K})}{433R}\right) = 1,17 \cdot 10^{-2} = \frac{p_{\text{Ni(CO)}_4}(p^0)^3}{(p_{\text{CO}})^4}$$

$$\text{D'où : } 1,17 \cdot 10^{-2} = \frac{x p (p^0)^3}{(1-x)^4 p^4} = \frac{x}{(1-x)^4} \left(\frac{p^0}{p}\right)^3.$$

$$\text{D'où la relation en } x : \frac{x}{(1-x)^4} = 93,6.$$

La résolution de cette équation fournit $x = 0,7$ soit 70 %.

Exercice 17

- a) Trois espèces, dont deux solides et un gaz, liés par une réaction chimique, sans contrainte particulière :

$$\nu = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1.$$

Pour déterminer un état d'équilibre, il suffit de fixer un paramètre intensif, T par exemple, alors $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$ est fixée.

- b) $K^0(T) = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$; à $T_1 = 1\,223 \text{ K}$, $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$, donc :

$$K^0(T_1) = 4,66 \cdot 10^{-2} ;$$

$$\Delta_r G^0(1\,223 \text{ K}) = -R \times 1\,223 \times \ln(4,66 \cdot 10^{-2}) = 31\,177 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } T_2 = 1\,323 \text{ K} ;$$

$$K^0(T_2) = 0,2961.$$

$$\text{Utilisation de la relation de Van't Hoff : } \ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

$$\Delta_r H^0 = 248,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^0(1\,223 \text{ K}) = \Delta_r H^0 - 1\,223 \Delta_r S^0 \Rightarrow \Delta_r S^0 = 178 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- c) Par définition, $\mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r(T, p, \xi)}\right)$ et se réduit ici en $\mathcal{A} = RT \ln \frac{(n_{\text{O}_2})_{\text{eq}}}{(n_{\text{O}_2})_{\text{h.é.}}}$.

Il faut donc comparer n à la quantité de dioxygène nécessaire pour assurer l'équilibre à 1 273 K. Grâce à la relation de Van't Hoff, on calcule $K^0(1\,273 \text{ K}) = 0,122$; puis

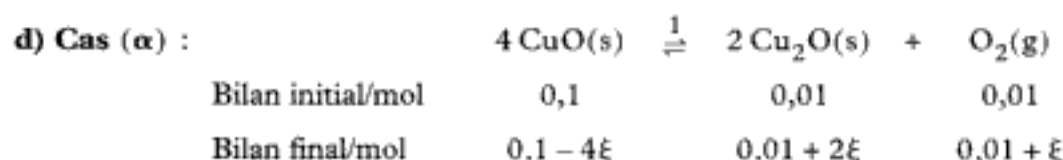
$$(n_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = (p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} \times \frac{V}{RT}, \text{ soit } (n_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

$$\text{Cas } (\alpha) : n = 0,01 \text{ mol} : \mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{1,15 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}}\right) = 1\,479 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction se produit dans le **sens 1**.

Cas (β) : $n = 0,02 \text{ mol}$: $\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{1,15 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} \right) = -5\,857 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction se produit dans le **sens 2**.

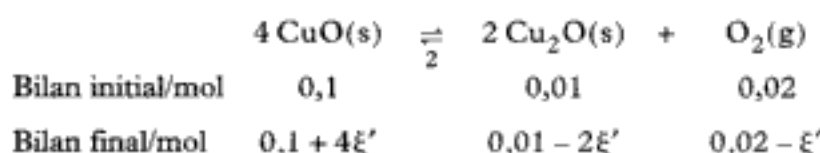


Si l'état final est un état d'équilibre, alors $n_{\text{O}_2} = 0,01 + \xi = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$,
soit : $\xi = \xi_{\text{eq}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Composition du système dans l'état final :

$$\begin{aligned} n_{\text{CuO(s)}} &= 0,094 \text{ mol} ; \\ n_{\text{Cu}_2\text{O(s)}} &= 0,013 \text{ mol} ; \\ n_{\text{O}_2\text{(g)}} &= 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol} . \end{aligned}$$

Cas (β) : la réaction se produit dans le sens 2,



Si l'état final est un état d'équilibre à trois espèces, alors :
 $n_{\text{O}_2} = 0,02 - \xi' = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, soit $\xi' = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On obtiendrait alors $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,01 - 2 \times 8,5 \cdot 10^{-3} < 0$.

Dans l'état final, il y a disparition de Cu_2O , d'où : $\xi'_{\text{lim}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Composition du système dans l'état final :

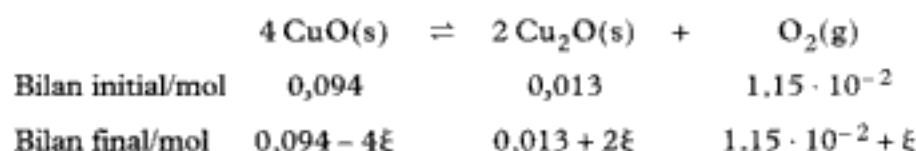
$$\begin{aligned} n_{\text{CuO(s)}} &= 0,012 \text{ mol} ; \\ n_{\text{Cu}_2\text{O(s)}} &= 0 \text{ mol} ; \\ n_{\text{O}_2\text{(g)}} &= 0,015 \text{ mol} . \end{aligned}$$

e) $d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T} dT = \frac{248,7 \cdot 10^3}{1\,273} \times 1 = 195 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

f) La variation d'affinité $d\mathcal{A} = -\Delta_r G d\xi$ étant positive, le système évolue dans le sens 1.

À $1\,274 \text{ K}$, $K^0(1\,274 \text{ K}) = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} = 0,124$; soit $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 0,124 \text{ bar}$

ou $(n_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = \frac{0,124 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1\,274} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.



À $1\,274 \text{ K}$, $(n_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, soit $\xi = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Nouvel état final à 1 274 K :

$$n_{\text{CuO(s)}} = 0,0932 \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{Cu}_2\text{O(s)}} = 0,0134 \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{O}_2\text{(g)}} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol} .$$

- g) L'introduction d'un solide dans un système en équilibre comportant une phase gazeuse ne modifie pas la quantité de matière gazeuse, tant que le volume du solide ajouté est négligeable devant celui de la phase gazeuse.

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Introduction

Nous allons appliquer les deux principes de la thermodynamique à la réaction chimique se produisant dans une pile électrochimique lorsque celle-ci débite spontanément dans un circuit extérieur conducteur. Puis, en négligeant toute considération cinétique, nous tracerons des diagrammes potentiel-pH qui nous seront utiles pour prédire le sens d'évolution de la réaction chimique se produisant entre deux couples d'oxydoréduction, quel que soit le pH.

Plan du chapitre 4

A. Potentiel d'électrode – Formule de Nernst	118
1. Potentiel d'électrode relatif et potentiel d'oxydoréduction	118
2. La formule de Nernst	118
B. Piles électrochimiques	119
1. Description d'une pile	119
2. Définitions	120
3. Relations entre la fonction électromotrice d'une pile et les grandeurs thermodynamiques $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r A$	121
C. Les diagrammes potentiel-pH	123
1. Présentation des diagrammes E-pH	123
2. Diagrammes E-pH de quelques éléments métalliques	126
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	131
Énoncés des exercices	134
Indications	138
Solutions des exercices	139

A. Potentiel d'électrode – Formule de Nernst

Pour caractériser un couple oxydant-réducteur, on utilise le potentiel d'oxydoréduction, noté E . On ne sait pas mesurer un potentiel, seulement une différence de potentiel et ce, grâce à des piles électrochimiques.

A.1. Potentiel d'électrode relatif et potentiel d'oxydoréduction

Définition 1

Par convention, on appelle **potentiel d'électrode relatif** la force électromotrice ΔV d'une cellule électrochimique constituée par une électrode standard à hydrogène ($p_{H_2} = p^0 = 1 \text{ bar}$; $a_{H^+} = 1$) de potentiel $E^0(H^+/H_2)$ et par l'électrode considérée de potentiel E :

$$\Delta V = E - E^0(H^+/H_2) \quad | \Delta V, E \text{ et } E^0(H^+/H_2) \text{ en volt (V)}$$

Or, $E^0(H^+/H_2) = 0$, d'où :

$$\Delta V = E.$$

1. Dans des conditions standard, on parlera de potentiel standard d'oxydoréduction.

Le potentiel d'électrode ainsi défini est une grandeur algébrique.

Le **potentiel d'oxydoréduction**¹ est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur. En l'absence de toute contrainte cinétique liée à la réaction se produisant à l'électrode, on peut l'identifier au potentiel d'électrode relatif, il est donc mesurable à l'aide de piles.

A.2. La formule de Nernst

Elle permet d'exprimer le potentiel d'oxydoréduction E d'un couple en fonction des caractéristiques physiques des espèces dans la **demi-équation d'échange électronique** de ce couple.

$$\nu_O \text{ox} + \sum_i \nu_i A_i + n e^- = \nu_R \text{red} + \sum_j \nu_j B_j.$$

A_i sont les espèces chimiques intervenant du côté de l'oxydant (ox) ;

B_j sont les espèces chimiques intervenant avec le réducteur (red) ;

n est le nombre d'électrons échangés par le couple ox/red.

ν_O , ν_i , ν_R et ν_j : nombres stœchiométriques.

Propriété 1

Formule de Nernst :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\nu_O} \cdot \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}}{a_{\text{red}}^{\nu_R} \cdot \prod_j a_{B_j}^{\nu_j}} \right)$$

$E_{\text{ox/red}}$ potentiel du couple ox/red (V) ;

$E_{\text{ox/red}}^0$ potentiel standard du couple ox/red (V) ;

\mathcal{F} constante de Faraday égale à $96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

R constante des gaz parfaits égale à $8,314\,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.

Espèce : activité
Ion ou molécule en solution $c_B \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $a_B = \frac{c_B}{c^\ominus}$, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Solide ou liquide non miscible : $a_B = 1$.
Eau solvant : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.
Gaz au-dessus d'une solution : $a_B = \frac{p_B}{p^\ominus}$; $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

2. On utilise la relation :

$$\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$$

avec $\ln(10) \approx 2,3$.

3. Autres exemples :



Tous les couples ion métallique / métal.

4. Autre exemple :



5. Autre exemple :



6. Autre exemple :



7. p_{O_2} : pression du dioxygène (en bar) au-dessus de la solution.

8. p_{H_2} : pression du dihydrogène (en bar) au-dessus de la solution.

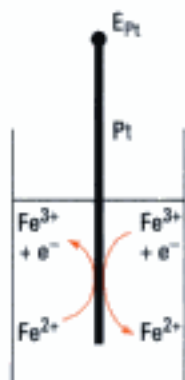


Fig. 1 – Demi-pile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Ce sont les activités¹ qui interviennent dans cette expression.

À 25 °C, $\frac{RT}{F} \ln = 5,916 \cdot 10^{-2} \log$ en volt (V)² : nous retiendrons la valeur 0,059 V comme terme précédant l'expression de \log .

Exemples d'expression de la formule de Nernst :

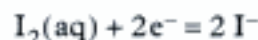
• **Couple ion métallique / métal³ : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$**



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ (en V)}.$$

$[\text{Cu}^{2+}]$ représente le nombre exprimant la concentration, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de l'ion cuivre II dans la solution.

• **Couple avec deux espèces solubles⁴ : $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$**



$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) \text{ (en V)}.$$

• **Couple avec deux espèces solubles, la demi-équation faisant intervenir les ions H^+ ⁵ : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$**



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \text{ (en V)}.$$

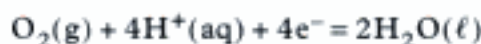
• **Couple solide ionique / métal⁶ : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$**



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \text{ (en V)}.$$

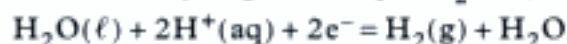
• **Les couples de l'eau :**

L'eau peut être oxydée en dioxygène : couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$.



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \log ([\text{H}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}) \text{ (en V)}^7.$$

L'eau peut être réduite en dihydrogène : couple $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})$.



soit



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \right) \text{ (en V)}^8.$$

B. Piles électrochimiques

B.1. Description d'une pile

• Considérons la demi-pile constituée par un fil de platine plongeant dans la solution acide ($\text{pH} = 0$) d'un mélange équimolaire en ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ (fig. 1).

Le fil de platine acquiert un potentiel en accord avec la loi de Nernst :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- Considérons la demi-pile comportant le couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ en milieu acide (fig. 2).

Le potentiel du fil de platine est donné par la loi de Nernst :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

- Associons ces deux demi-piles grâce à un pont salin contenant une solution molaire de KNO_3 gélifiée dans de l'agar-agar. On place aux bornes de la pile un millivoltmètre (fig. 3).



Fig. 2 – Demi-pile $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

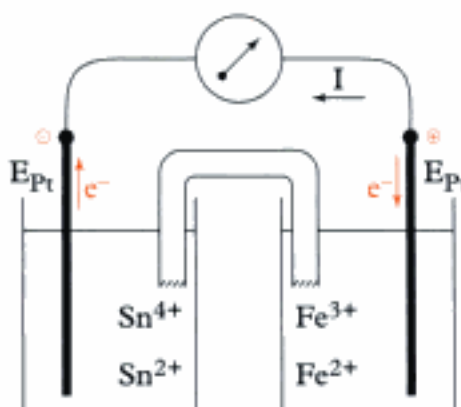


Fig. 3 – Réalisation d'une pile électrochimique.

Utilisation des piles :

Les piles électrochimiques sont utilisées en thermodynamique pour déterminer la valeur du potentiel standard E^0 des couples et les valeurs des produits de solubilité K_s et des constantes de formation K_f des complexes.

1. Il faut toujours associer les deux termes :

Oxydation Anodique
et

Réduction Cathodique

On peut retenir :

Réduction

a
t
h
o
d
e

Oxydation

n
o
d
e

B.2. Définitions

L'asymétrie du potentiel électrique des deux électrodes se traduit par l'existence d'une différence de potentiel aux bornes de la pile.

- La **force électromotrice** (f.e.m.) est la différence de potentiel existant, à courant nul, entre les deux électrodes :

$$e = E^{\oplus} - E^{\ominus}$$

- L'électrode de potentiel le plus élevé E^{\oplus} est la **cathode** de la pile. À sa surface se produit une **demi-réaction de réduction**.

Dans la pile étudiée précédemment : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \xrightarrow{\text{réduction}} \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

- L'électrode de potentiel le plus faible E^{\ominus} est l'**anode** de la pile. À sa surface se produit une **demi-réaction d'oxydation**¹.

Dans la pile étudiée précédemment : $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{oxydation}} \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2e^-$.

- La réaction chimique qui se produit dans la pile est une **réaction spontanée** : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$.

- Le courant électrique I de **sens opposé à celui des électrons** va du pôle \oplus vers le pôle \ominus dans le circuit extérieur, alors que les électrons se déplacent spontanément du pôle \ominus vers le pôle \oplus dans le circuit extérieur.

B.3. Relations entre la f.e.m d'une pile et les grandeurs thermodynamiques $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ et \mathcal{A}

B.3.1 – Rappel

Une pile est l'association de deux demi-piles reliées par un pont électrolytique (fig. 4).

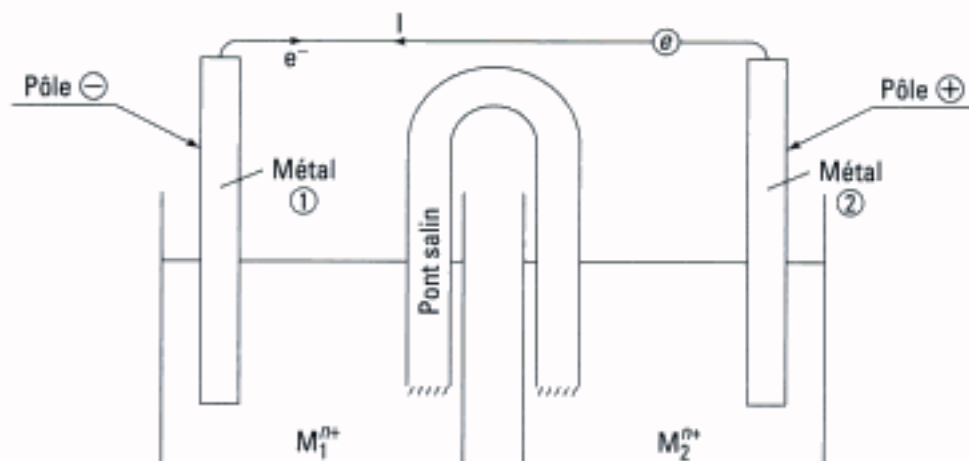


Fig. 1 – Principe de construction d'une pile¹.

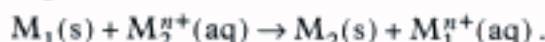
Ce générateur électrochimique, fermé sur un circuit extérieur conducteur, permet de mettre spontanément en mouvement les électrons.

Réactions spontanées se produisant lorsque le circuit est fermé :

– au pôle \oplus (anode) : $M_1(s) \rightarrow n e^- + M_1^{n+}(aq)$;

– au pôle \ominus (cathode) : $n e^- + M_2^{n+}(aq) \rightarrow M_2(s)$.

Réaction spontanée globale :



B.3.2 – Affinité de la réaction associée à la pile

Par définition, $\mathcal{A} = - \sum_B \nu_B \mu_B$ ² ; d'où :

$$\mathcal{A} = -(\mu_{M_2} + \mu_{M_1^{n+}} - \mu_{M_1} - \mu_{M_2^{n+}}) = \mu_{M_2^{n+}} - \mu_{M_1^{n+}} .$$

Le potentiel de Nernst du couple M_1^{n+}/M_1 s'écrit³ :

$$E^{\ominus} = E_{M_1^{n+}/M_1} = \frac{\Delta_f G(M_1^{n+})}{n\mathcal{F}} .$$

Le potentiel de Nernst associé au couple M_2^{n+}/M_2 s'écrit :

$$E^{\oplus} = E_{M_2^{n+}/M_2} = \frac{\Delta_f G(M_2^{n+})}{n\mathcal{F}} .$$

En assimilant la définition du potentiel chimique de l'ion à celle de son enthalpie libre de formation, on obtient :

$$\mathcal{A} = n\mathcal{F}(E^{\oplus} - E^{\ominus}) = n\mathcal{F}e \quad \text{avec} \quad e = E^{\oplus} - E^{\ominus} .$$

Propriété 2

La force électromotrice (f.e.m.) d'une pile et l'affinité de la réaction associée sont liées par la relation :

$$\mathcal{A} = n\mathcal{F}e$$

\mathcal{A} affinité chimique ($J \cdot mol^{-1}$)
e force électromotrice (V)
\mathcal{F} constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$)

1. La force électromotrice ou f.e.m., notée e , est la tension à vide mesurée aux bornes d'une pile. C'est une grandeur positive.

$$e = E_{M_2} - E_{M_1}$$

$$e = E^{\oplus} - E^{\ominus} .$$

2. Pour un métal :

$$\mu_{M_1} = \mu_{M_1}^* = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\mu_{M_2} = \mu_{M_2}^* = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

3. Dans les conditions standard :

$$E_{M_1^{n+}/M_1}^0 = \frac{\Delta_f G^0(M_1^{n+})}{n\mathcal{F}} ;$$

$$E_{M_2^{n+}/M_2}^0 = \frac{\Delta_f G^0(M_2^{n+})}{n\mathcal{F}} .$$

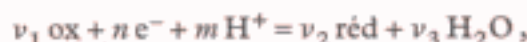
À partir de cette relation, connaissant la f.e.m., on peut prévoir le sens d'évolution de la réaction.

Une pile débite tant que $\mathcal{A} > 0$, c'est-à-dire $e > 0$.

B.3.3 – Généralisation

Propriété 3

Pour tout couple oxydant-réducteur dont la demi-équation s'écrit :



on associe une affinité chimique \mathcal{A} (une enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$) telle que :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = +n\mathcal{F}E$$

\mathcal{A} affinité chimique ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

\mathcal{F} constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E potentiel de Nernst du couple rédox envisagé (V)

n nombre d'électrons échangés

$$\Delta_r G = \sum_B \nu_B \mu_B = -\mathcal{A} = \nu_2 \mu_{\text{red}} + \nu_3 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_1 \mu_{\text{ox}}.$$

Lorsque réactifs et produits sont dans l'état standard, la relation précédente devient :

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = +n\mathcal{F}E^0$$

$$\Delta_r G^0 = \sum_B \nu_B \mu_B^0 = -\mathcal{A}^0 \text{ (en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{)} ;$$

E^0 : potentiel standard du couple envisagé (en volt).

B.3.4 – Grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de la pile

À partir de cette définition, en utilisant les relations : $\mathcal{A} = -\Delta_r G$,

$\Delta_r S = -\frac{d\Delta_r G}{dT}$ et $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, on a accès aux grandeurs thermodynamiques spontanées associées à la réaction de la pile¹ :

$$\frac{d\mathcal{A}}{dT} = n\mathcal{F} \frac{de}{dT} = \Delta_r S ; \quad \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -\mathcal{A} + T\Delta_r S.$$

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e.$$

$$\Delta_r H = -n\mathcal{F}e + Tn\mathcal{F} \frac{de}{dT} ; \quad \Delta_r H = -n\mathcal{F} \left(e - T \frac{de}{dT} \right).$$

• Lorsque les réactifs et les produits dans les deux compartiments sont dans leur état standard ($p^0 = 1 \text{ bar}$, $c = c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) on a accès aux grandeurs standard de réaction :

$$\mathcal{A}^0 = n\mathcal{F}e^0 ; \quad \Delta_r S^0 = n\mathcal{F} \frac{de^0}{dT} ; \quad \Delta_r H^0 = -n\mathcal{F} \left(e^0 - T \frac{de^0}{dT} \right).$$

e^0 : force électromotrice de la pile dans les conditions standard.

1. $e = E^{\oplus} - E^{\ominus}$;
 $e = E^{0\oplus} - E^{0\ominus}$.

Application 1

Soit la pile $\ominus \text{Pt} - \text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt} \oplus$.

On mesure $\frac{d\epsilon}{dT} = 1,14 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$. Sachant que $\epsilon = 1,211 \text{ V}$ à 298 K , déterminer après avoir précisé la réaction de la pile :

- l'affinité chimique \mathcal{A} de la réaction de la pile ;
- $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.

Solution

Au pôle \ominus : $\text{Fe(s)} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.

Au pôle \oplus : $2 \text{e}^- + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Réaction de la pile : $\text{Fe(s)} + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \xrightarrow{n=2} 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Relations associées : $\mathcal{A} = 2 \mathcal{F} \cdot \epsilon = 2 \times 96\,484 \times 1,211 = 233,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r S = n \mathcal{F} \frac{d\epsilon}{dT} = 2 \times 96\,484 \times 1,14 \cdot 10^{-3} = 220 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r H = -n \mathcal{F} \left(\epsilon - T \frac{d\epsilon}{dT} \right) = -2 \times 96\,484 \times (1,211 - 298 \times 1,14 \cdot 10^{-3})$
 $= -167,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'affinité de la réaction est bien positive : la réaction se produit spontanément dans le sens direct.

- La réaction chimique qui se produit dans la pile est une **réaction spontanée** :



Le courant électrique I de **sens opposé à celui des électrons** va du pôle \oplus vers le pôle \ominus dans le circuit extérieur, alors que les électrons se déplacent spontanément du pôle \ominus vers le pôle \oplus dans le circuit extérieur.

C. Les diagrammes potentiel-pH

1. Ces diagrammes sont aussi connus sous le nom de **diagrammes de Pourbaix**.

Chimiste belge spécialisé dans la corrosion, il a, avec son équipe, compilé les diagrammes de la plupart des éléments de la classification périodique dans *Atlas des équilibres électrochimiques en solution aqueuse* édité en 1974.

C.1. Présentation des diagrammes E-pH¹

La relation de Nernst montre que le potentiel E d'un couple rédox dépend du pH.

Un diagramme potentiel E-pH comporte en abscisse le pH de la solution aqueuse dont le potentiel E est porté en ordonnée.

C.1.1 – Domaines de prédominance ou d'existence

Un diagramme E-pH est tracé pour une concentration totale c_0 donnée en espèces solubles.

Propriété 4

Un diagramme potentiel-pH permet de déterminer les domaines de **prédominance** des différentes **formes dissoutes** d'un élément ainsi que les domaines d'**existence** d'éventuelles **phases condensées** correspondant aux différents états d'oxydation de cet élément.

• Frontière entre deux espèces solubles

On peut admettre, sur la frontière entre deux espèces **solubles**, l'égalité des concentrations atomiques des deux espèces.

Exemples :

– cas du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: si $[\text{Mn}_{\text{soluble}}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ alors, sur la frontière, $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

– cas du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$: si $[\text{Hg}_{\text{soluble}}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, conservation des atomes de mercure : $[\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Égalité des concentrations atomiques sur la frontière : $[\text{Hg}^{2+}] = 2[\text{Hg}_2^{2+}]$;
d'où : $[\text{Hg}_2^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Oxyde $\text{M}_n\text{O}_p(\text{s})$ ou hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s})$.

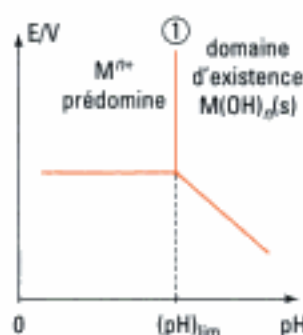


Fig. 5 – Frontière entre une espèce soluble et un solide.

• Frontière entre une espèce soluble et un solide

La frontière entre le domaine d'existence d'un solide¹ et le domaine de prédominance d'une espèce soluble est obtenue lorsque la concentration de cette espèce soluble est égale à la concentration totale en espèce soluble c_0 . On considère qu'il y a un grain de solide pour pouvoir utiliser K_s .

La frontière entre un précipité et l'élément au même nombre d'oxydation se présente sous la forme d'un **segment parallèle** à l'axe des potentiels (fig. 5).

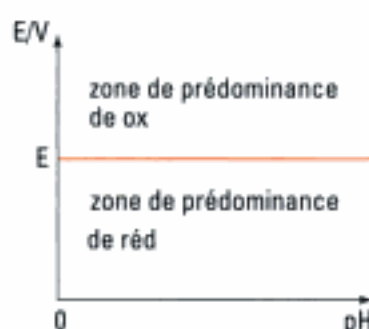
Exemple : cas d'un hydroxyde : $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) = \text{M}^{n+} + n \text{OH}^-$; K_s .

Sur la frontière : $[\text{M}^{n+}] = c_0$ soit :

$$(\text{pH})_{\text{lim}} = 14 - \frac{1}{n} (\log c_0 + \text{p}K_s).$$

• Domaines de prédominance des formes oxydée et réduite

E ne dépend pas du pH



E dépend du pH

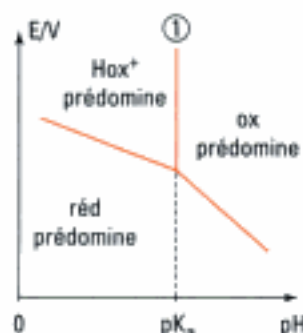
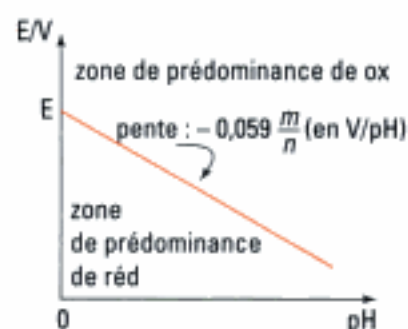


Fig. 6 – Domaines de prédominance d'un couple acide/base Hox^+/ox
 $\text{pH} < \text{p}K_a$: couple Hox^+/ox ;
 $\text{pH} > \text{p}K_a$: couple $\text{ox}/\text{réd}$;

• Domaines de prédominance d'un couple Hox^+/ox caractérisé par $\text{p}K_a$ (fig. 2)

Le cas le plus simple est représenté à la figure 6.

La forme réduite peut aussi être protonée puis déprotonée suivant le pH, on peut donc rencontrer la situation :



Ce qui fournit la détermination des domaines de prédominance ①, ②, ③ et ④ à partir des équations de quatre frontières :

$\text{pH} < \text{pK}_{a_1}$: couple $\text{H}_2\text{Ox}^{2+}/\text{Hréd}^+$;

$\text{pK}_{a_1} < \text{pH} < \text{pK}_{a_2}$: couple $\text{Hox}^+/\text{Hréd}^+$;

$\text{pK}_{a_2} < \text{pH} < \text{pK}_{a_3}$: couple $\text{Hox}^+/\text{réd}$;

$\text{pH} > \text{pK}_{a_3}$: couple $\text{ox}/\text{réd}$.

C.1.2 – Le diagramme E-pH du solvant eau

• **Les frontières des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2**

• **Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$**

L'eau peut être oxydée en dioxygène :

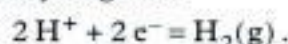


$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = E_1^0 = -\frac{1}{4F} \times 2\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \ell)^1 = 1,229 \text{ V/ESH}^2.$$

$$E_1 = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right) - 0,059 \text{ pH}.$$

• **Couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$**

L'eau peut être réduite en dihydrogène :



$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{ V}$ par convention : il s'agit de l'origine de l'échelle des potentiels.

$$E_2 = -0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right).$$

1. Données thermodynamiques à 298,15 K :

Espèces	$\Delta_f G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-237,178
$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{H}^+(\text{aq})$	0
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-157,293

2. Les potentiels sont toujours mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) dont le potentiel est nul par convention.

3. Pour $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, les deux frontières d'oxydation E_1 et de réduction E_2 de l'eau s'écrivent sous la forme :

• $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$E_1 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$ (en volt) ;

• $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$:

$E_2 = -0,059 \text{ pH}$ (en volt).

• **Le diagramme E-pH de l'eau³**

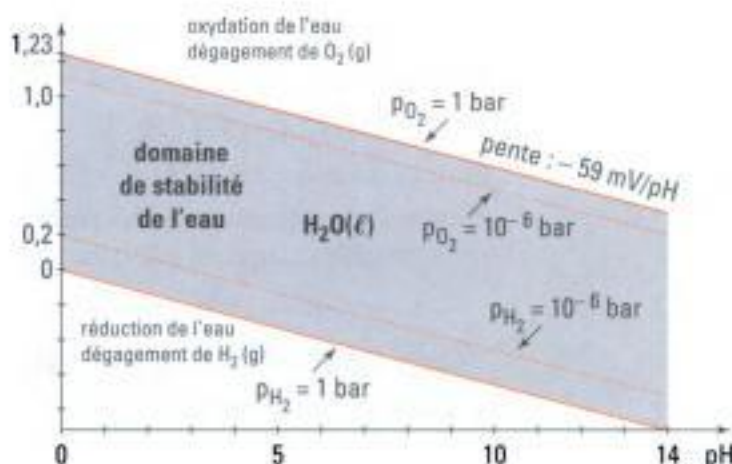


Fig. 7 – Diagramme E-pH de l'eau.

Ce diagramme (fig. 7) fait apparaître trois zones de prédominance : celle de l'eau, de largeur 1,23 V quel que soit le pH, c'est la **zone de stabilité thermodynamique de l'eau** ; au-dessus de celle-ci se trouve la **zone de prédominance du dioxygène**, dans laquelle l'eau se décompose avec dégagement de dioxygène, et en dessous la **zone de prédominance du dihydrogène**.

C.2. Diagrammes E-pH de quelques éléments métalliques

Propriété 5

Dans un diagramme potentiel-pH :

- plus le potentiel augmente et plus le nombre d'oxydation des éléments augmente ;
- plus le pH augmente et plus les espèces sont déprotonées.

1. Données thermodynamiques à 298,15 K :

Espèces	$\Delta_f G^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Zn(s)	0
Zn ²⁺ (aq)	-147,16
Zn(OH) ₂ (s)	-555,13
Zn(OH) ₄ ²⁻ (aq)	-860,33

2. Plus on augmente le potentiel dans un diagramme E-pH et plus l'espèce rencontrée a un nombre d'oxydation élevé. C'est pour cela que les trois espèces contenant du Zn(II) sont au-dessus du domaine d'existence du zinc (s).

Tout élément de la classification périodique, fournissant des espèces solubles dans l'eau ou appartenant à des phases distinctes mais dont l'une des espèces est dans la phase aqueuse, donne lieu à l'établissement d'un diagramme E-pH.

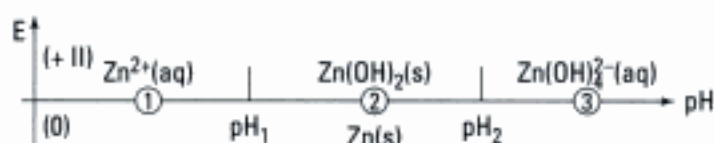
Pour suivre l'esprit du programme, nous proposons les diagrammes de trois métaux familiers et d'usage courant : le zinc, le fer et le cuivre.

C.2.1 – Le diagramme E-pH du zinc

Pour établir ce diagramme, nous prenons en compte le zinc métallique, Zn(s), et les composés du zinc(II) : l'ion Zn²⁺(aq), l'hydroxyde de zinc(II), Zn(OH)₂(s), et l'ion tétrahydroxozincate(II), Zn(OH)₄²⁻(aq)¹.

• Équations des différentes frontières

On peut tout d'abord esquisser un prédiagramme faisant apparaître les espèces traitées et leurs frontières².



Cette étude préliminaire montre qu'il y a trois frontières d'oxydoréduction et deux pH à calculer.

À l'aide des données thermodynamiques, on détermine :

Couples	Zn ²⁺ /Zn(s)	Zn(OH) ₂ (s)/Zn(s)	Zn(OH) ₄ ²⁻ /Zn
E ⁰ en V/ESH	-0,763	-0,419	+0,458

Autres données :

$$K_s(\text{Zn(OH)}_2, \text{s}) = 4,4 \cdot 10^{-17}.$$

$$\text{Pour la réaction } \text{Zn(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^- = \text{Zn(OH)}_4^{2-} : K = 2,3 \cdot 10^{-2}.$$

Pour tracer le diagramme, la concentration totale en Zn(II) soluble doit être fixée, prenons par exemple deux valeurs particulières :

$$c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• Calcul des valeurs pH₁ et pH₂

– À partir d'une solution à $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Zn²⁺, le premier grain de Zn(OH)₂(s) apparaît quand $\text{pH}_1 = 14 - \frac{1}{2} (\log c + \text{p}K_s)$.

$$\begin{cases} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_1 = 6,82 \approx 6,8 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}'_1 = 8,82 \approx 8,8. \end{cases}$$

– Le dernier grain de Zn(OH)₂(s) est en équilibre avec Zn(OH)₄²⁻(aq) à la concentration c , d'où $[\text{OH}^-]^2 = \frac{c}{K}$, soit $\text{pH}_2 = 14 + \frac{1}{2} (\log c - \text{p}K_s)$.

1. En l'absence des données de E_2^0 et de E_3^0 , on peut malgré tout tracer le diagramme **par continuité du potentiel**.

Par exemple, à $\text{pH} = \text{pH}_1$:

$$E_1(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_2(\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{s}/\text{Zn}) .$$

Nous utiliserons cette méthode en exercice.

$$\begin{cases} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_2 = 13,8 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_2' = 11,8. \end{cases}$$

• Équations des différentes frontières¹

– **Couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$** : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$;

$$E_1 = -0,763 + \frac{0,059}{2} \log c .$$

$$\begin{cases} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} < 6,8 \Rightarrow E_1 = -0,822 \text{ V/ESH} \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} < 8,8 \Rightarrow E_1' = -0,940 \text{ V/ESH}. \end{cases}$$

– **Couple $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})$** :



$$E_2 = E_2^0 - 0,059 \text{ pH} = -0,419 - 0,059 \text{ pH}$$

$$\begin{cases} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; 6,8 < \text{pH} < 13,8 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; 8,8 < \text{pH} < 11,8 \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{matrix}} \right\} E_2 = -0,419 - 0,059 \text{ pH} .$$

– **Couple $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$** :



$$E_3 = E_3^0 - 0,059 \times \frac{4}{2} \text{ pH} + \frac{0,059}{2} \log c .$$

$$\begin{cases} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} > 13,8 \Rightarrow E_3 = 0,40 - 0,118 \text{ pH} \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} > 11,8 \Rightarrow E_3' = 0,28 - 0,118 \text{ pH}. \end{cases}$$

2. La droite de l'eau :

$E = -0,059 \text{ pH}$ permet de situer le zinc par rapport au solvant eau.

• Le diagramme E-pH du zinc

On obtient deux diagrammes différents selon la concentration totale en $\text{Zn}(\text{II})$ soluble :

– en traits pleins, les droites frontières relatives à $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

– en traits pointillés, celles relatives à $c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (fig. 8).

Nous rajoutons la droite de réduction de l'eau² : $E = -0,059 \text{ pH}$ pour $\text{pH}_2 = 1 \text{ bar}$.

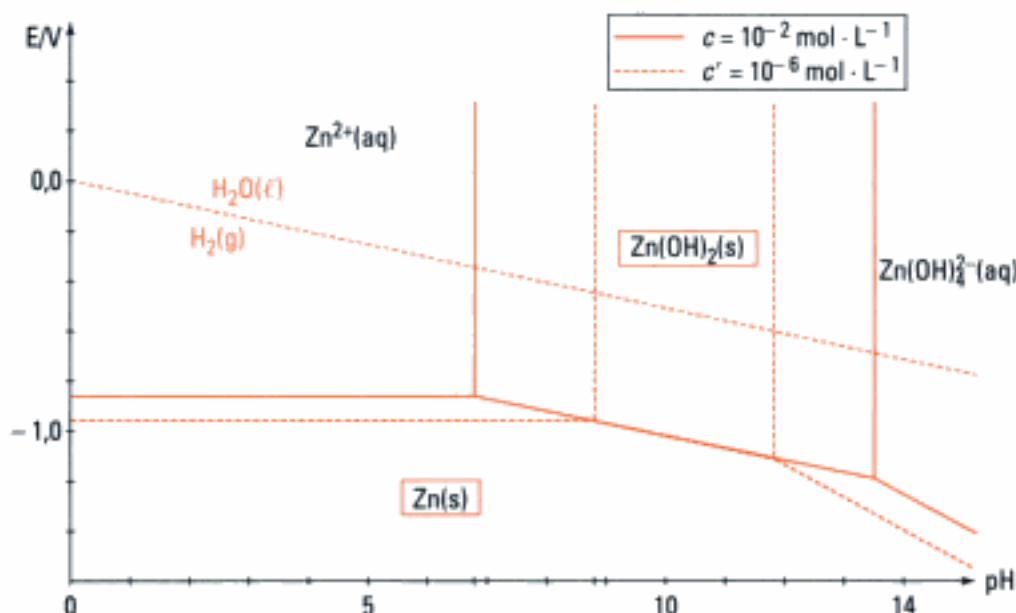
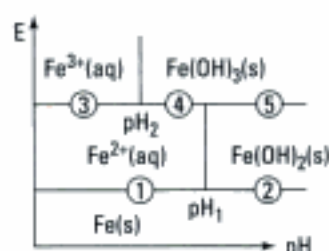


Fig. 8 – Diagramme E-pH du zinc.

1. Données thermodynamiques à 298,15 K :

Espèces	$\Delta_f G^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Fe(s)	0
Fe ²⁺ (aq)	-78,87
Fe ³⁺ (aq)	-4,60
Fe(OH) ₂ (s)	-486,6
Fe(OH) ₃ (s)	-696,6

2. Diagramme préliminaire :



Il y a cinq équations de droites frontières à établir et deux pH de début de précipitation des hydroxydes.

C.2.2 – Le diagramme E-pH du fer

On peut tracer un diagramme : relatif au fer, à ses ions Fe²⁺(aq) et Fe³⁺(aq) et à ses hydroxydes Fe(OH)₂(s) et Fe(OH)₃(s) ¹.

Comme le montre le diagramme préliminaire ², il comporte sept frontières, que l'on détermine grâce aux données thermodynamiques suivantes :

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ V} ; \quad E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V} .$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) : \text{p}K_s = 15,26 ; \quad \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) : \text{p}K_s = 37,53 .$$

Prenons deux valeurs particulières de la concentration totale en Fe(II) soluble :

$$c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

• Calcul des valeurs pH₁ et pH₂

$$\begin{array}{l} \text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \\ \text{pH}_1 \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_1 = 7,37 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_1 = 9,37 . \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \\ \text{pH}_2 \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_2 = 2,16 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_2 = 3,49 . \end{array} \right.$$

• Équations des différentes frontières

– Couple Fe²⁺/Fe(s) :



$$E_1 = -0,440 + \frac{0,059}{2} \log c .$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} < 7,37 \Rightarrow E_1 = -0,5 \text{ V} \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} < 9,37 \Rightarrow E_1' = -0,617 \text{ V} . \end{array} \right.$$

– Couple Fe(OH)₂(s)/Fe(s) :



$$E_2 = -0,065 - 0,059 \text{ pH} .$$

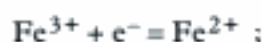
$$\left. \begin{array}{l} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} > 7,37 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} > 9,37 \end{array} \right\} E_2 = -0,065 - 0,059 \text{ pH (en V)} .$$

E₂⁰ est calculé à l'aide des données :

$$\Delta_f G_2^0 = 2 \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^0(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 12,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$E_2^0 = -\frac{1}{2 \mathcal{F}} \Delta_f G_2^0 = -0,065 \text{ V} .$$

– Couple Fe³⁺/Fe²⁺ :



$$E_3 = 0,770 \text{ V} .$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} < 2,16 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} < 3,49 \end{array} \right\} E_3 = 0,770 \text{ V} .$$

– Couple Fe(OH)₃(s)/Fe²⁺ :

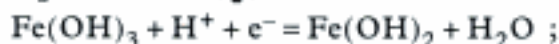


$$E_4 = 1,034 + -3 \times 0,059 \text{ pH} - 0,059 \log c .$$

$$\begin{cases} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; 2,16 < \text{pH} < 7,37 \Rightarrow E_4 = 1,152 - 0,177 \text{ pH} \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; 3,49 < \text{pH} < 9,37 \Rightarrow E'_4 = 1,388 - 0,177 \text{ pH}. \end{cases}$$

On calcule E_4^0 par continuité de potentiel.

– **Couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$:**



$$E_5 = 0,282 - 0,059 \text{ pH}.$$

$$\left. \begin{array}{l} c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} > 7,37 \\ c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pH} > 9,37 \end{array} \right\} E_5 = 0,282 - 0,059 \text{ pH (en V)}.$$

On calcule E_5^0 par continuité de potentiel.

• **Tracé du diagramme comportant $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$**

On obtient deux diagrammes différents selon la concentration totale en Fe soluble :

- en traits pleins, les droites frontières relatives à $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- en traits pointillés, celles relatives à $c' = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (fig. 9).

Nous rajoutons les deux frontières de l'eau pour $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

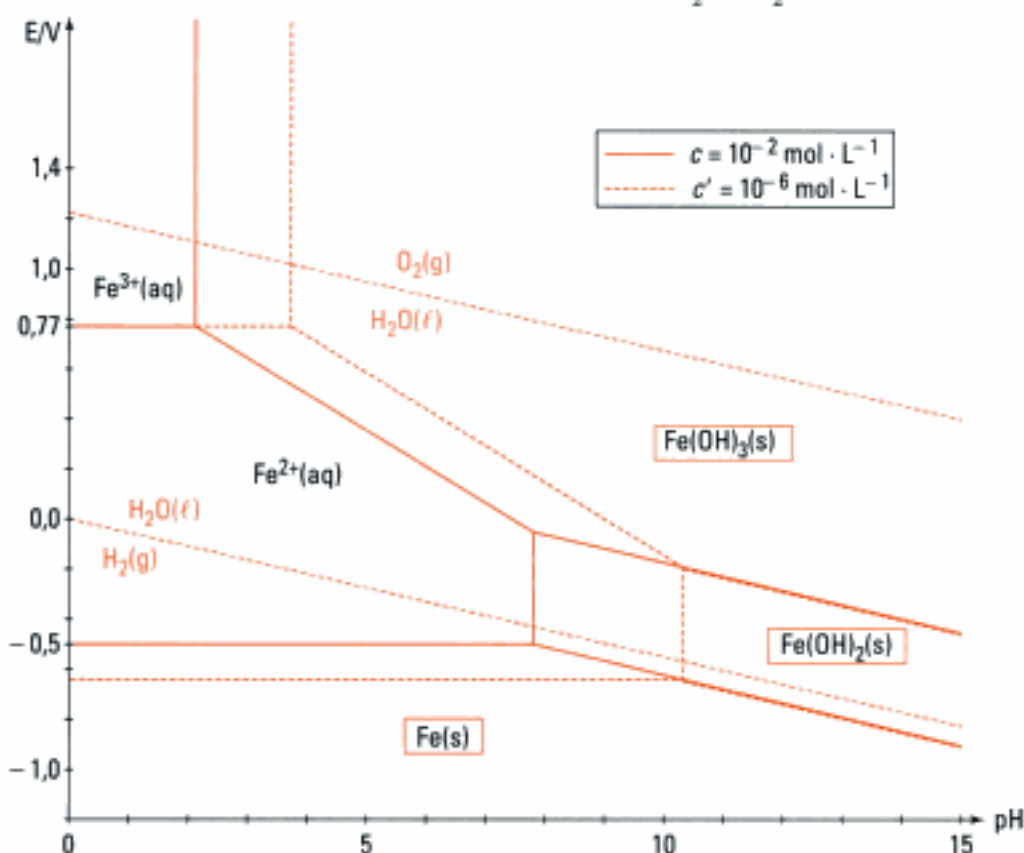


Fig. 9 – Diagramme E-pH du fer, des ions hydratés Fe^{2+} et Fe^{3+} et des hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

C.2.3 – Le diagramme E-pH du cuivre

Autre métal courant utilisé seul ou sous la forme d'alliages, le cuivre est présent en solution aqueuse sous la forme d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et d'ions CuO_2^{2-} en milieu basique. Les ions $\text{Cu}^+(\text{aq})$ se dismutent en l'absence de complexant comme NH_3 . À l'état solide, on tient compte de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{CuO}(\text{s})$ de

1. • Données thermodynamiques à 298,15 K :

Espèces	$\Delta_f G^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Cu(s)	0
Cu ²⁺ (aq)	65,7
Cu ₂ O(s)	-148,1
CuO(s)	-134
CuO ₂ ²⁻ (aq)	-183,9

• Potentiels standard :

Couples	E^0/V
Cu ²⁺ /Cu	0,340
Cu ²⁺ /Cu ₂ O	0,219
CuO/Cu ₂ O	0,608
Cu ₂ O/Cu	0,462

• Pour l'équilibre :



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 3,71 \cdot 10^6 \text{ et}$$

$$(\text{pH})_{\text{lim}} = \frac{1}{2} (\log K - \log c).$$

préférence à Cu(OH)₂(s) (instable thermodynamiquement vis-à-vis de CuO(s)) (fig. 10).

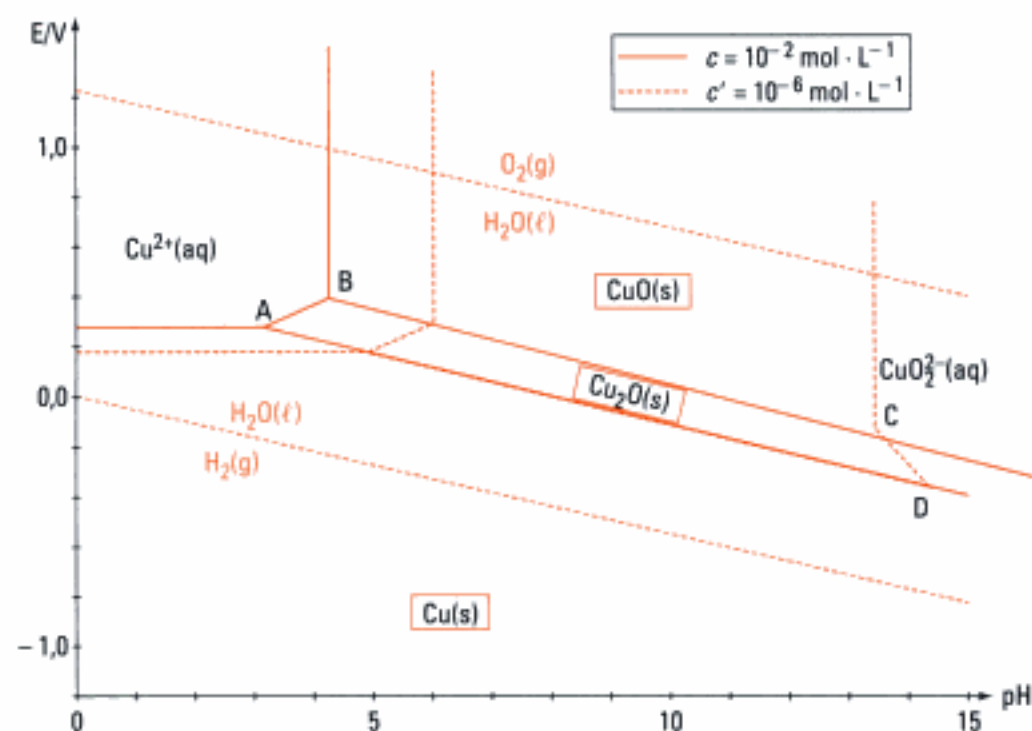
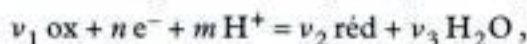


Fig. 10 – Diagramme E-pH du cuivre¹.

L'essentiel

✓ Rappels d'oxydoréduction

À la demi-équation d'échanges électronique et protonique :



on associe :

– un potentiel standard d'oxydoréduction $E_{\text{ox/red}}^0$ tel que :

$$E_{\text{ox/red}}^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} = \frac{\mathcal{A}^0}{n\mathcal{F}} \quad (\text{en V})$$

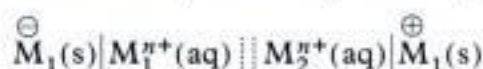
avec $\Delta_r G^0 = -\mathcal{A}^0 = \nu_2 \Delta_f G^0(\text{red}) + \nu_3 \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - \nu_1 \Delta_f G^0(\text{ox})$,

– l'équation de Nernst :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\nu_1}}{a_{\text{red}}^{\nu_2}} \right) - 0,059 \times \frac{m}{n} \times \text{pH}.$$

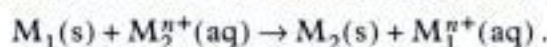
✓ Thermodynamique des piles d'oxydoréduction

Pour la pile associant deux couples rédox symbolisée par :



on mesure une force électromotrice $\epsilon(T)$ dépendant de la température.

La réaction spontanée de la pile correspond à l'équation bilan :



Pour cette réaction :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}\epsilon; \quad \Delta_r H = -n\mathcal{F}\left(\epsilon - T \frac{d\epsilon}{dT}\right);$$

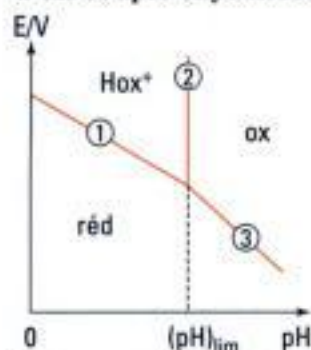
$$\Delta_r S = n\mathcal{F} \frac{d\epsilon}{dT}; \quad \mathcal{A} = n\mathcal{F}\epsilon.$$

Lorsque les réactifs et les produits sont dans les conditions, on peut alors écrire les relations :

$$\Delta_r G^0 = -\mathcal{A}^0 = -n\mathcal{F}\epsilon^0; \quad \Delta_r H^0 = -n\mathcal{F}\left(\epsilon^0 - T \frac{d\epsilon^0}{dT}\right); \quad \Delta_r S^0 = n\mathcal{F} \frac{d\epsilon^0}{dT}.$$

✓ Les diagrammes E-pH

- Un diagramme E-pH correspond à la représentation du potentiel de Nernst d'un couple oxydant/réducteur en fonction du pH :



① : frontière entre un oxydant Hox^+ et un réducteur red.

② : frontière **verticale** entre un couple acide-base.

③ : le pH intervient dans la relation de Nernst associée au couple rédox.

Si ce n'est pas le cas, on a une frontière horizontale.

La concentration totale c_0 en espèce soluble doit être précisée ou facilement déterminable.

- Sur la frontière entre deux espèces solubles, il y a égalité des concentrations atomiques. Sur la frontière entre un solide et une espèce soluble, on considère qu'il y a seulement un grain de solide pour utiliser K_s et c_0 .
- Un diagramme E-pH permet de déterminer les domaines de **prédominance** des différentes **formes dissoutes** d'un élément ainsi que les domaines d'**existence** d'éventuelles **phases condensées** (oxydes et hydroxydes) correspondant aux différents états d'oxydation de cet élément.
- Dans un diagramme E-pH :
 - plus E augmente et plus le nombre d'oxydation des éléments augmente ;
 - plus le pH augmente et plus les espèces sont déprotonnées.
- Lorsque deux espèces ont des domaines de prédominance ou d'existence **disjoints**, elles réagissent selon une réaction **totale** jusqu'à disparition du réactif limitant.
- Les espèces stables dans l'eau sont celles dont le domaine est contenu totalement ou en partie dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau compris entre $E_1 = -0,06$ pH et $E_2 = 1,23 - 0,06$ pH.

Mise en œuvre

Méthode 1

Comment déterminer les domaines d'existence et de prédominance des espèces dans un diagramme E-pH ?

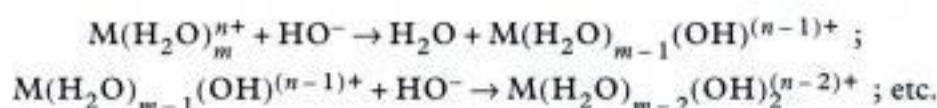
→ Savoir faire

❶ Classer les espèces par nombre d'oxydation croissant : à pH constant, les espèces se suivent à nombre d'oxydation croissant quand le potentiel augmente.

❷ Pour les espèces ayant le même nombre d'oxydation, classer les espèces selon leur degré de protonation.

En solution aqueuse, l'ion M^{n+} est entouré de molécules d'eau attirées par interaction ion-dipôle : $[M(H_2O)_m]^{n+}$.

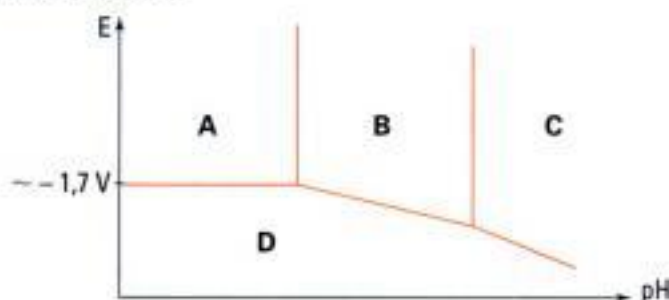
Quand le pH augmente, on assiste à la formation d'espèces de plus en plus hydroxylées :



jusqu'à la formation de $M(OH)_n(s)$ correspondant au complexe $M(H_2O)_{m-n}(OH)_n$, suivie éventuellement de la formation du complexe $M(OH)_p^{(p-n)-}$, avec $p > n$, correspondant au complexe $M(H_2O)_{m-p}(OH)_p^{(p-n)-}$;

→ Application

Préciser les domaines d'existence et de prédominance des espèces Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Al}(\text{s})$ dans le diagramme suivant :



Solution

① Nombre d'oxydation de l'aluminium :

n.o. (Al) = 0 dans $\text{Al}(\text{s})$;

n.o. (Al) = + III dans Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.

D correspond donc à l'aluminium.

② Identification de **A**, **B**, **C** :

Al^{3+} correspond à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ correspond à $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$.

A : Al^{3+} ; **B** : $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$; **C** : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

D et **B** sont des **domaines d'existence de solides**.

A et **C** sont des **domaines de prédominance**.

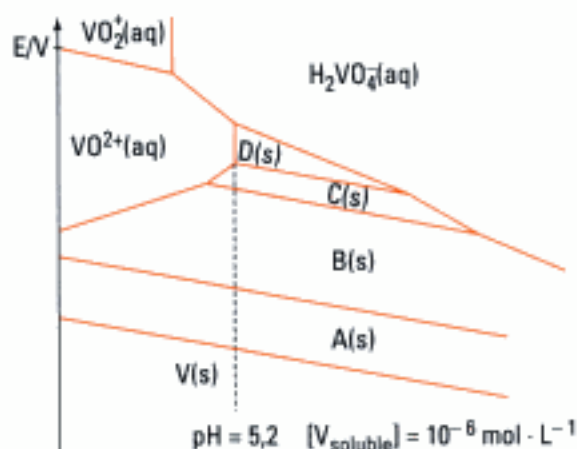
Exercices

Donnée numérique utile pour les exercices :
– Constante de Faraday :

$$F = 96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Q.C.M.

Le diagramme E-pH du vanadium permet de répondre aux trois premiers exercices.



Le facteur prélogarithmique sera pris égal à $\frac{0,059}{n}$ (en V).

Ex. 1 Détermination des formules des oxydes de vanadium

A(s), ..., D(s) représentent des oxydes solides qui se suivent dans l'ordre :

- $V_2O_5 - V_2O_4 - VO - V_3O_5$;
- $V_3O_5 - V_2O_4 - V_2O_5 - VO$;
- $VO - V_2O_3 - V_2O_4 - V_3O_5$;
- $VO - V_2O_3 - V_3O_5 - V_2O_4$.

Ex. 2 Constante de réaction

La constante de la réaction entre $VO^{2+}(aq)$ et D(s) est égale à :

- $6,3 \cdot 10^8$; b) 1 ; c) $1,6 \cdot 10^{-8}$; d) $1,6 \cdot 10^{-9}$.

Ex. 3 Pente d'une frontière

La pente, exprimée en V/pH, de la frontière entre B(s) et $H_2VO_4^-$ est égale à :

- 0,059 ; b) -0,085 ; c) -0,118 ; d) -0,177 .

Niveau 1

Étude thermodynamique de piles

Ex. 4 Le couple $H_2O/H_2(g)$

- Écrire la demi-équation d'échange électronique.
- Calculer E_{H_2O/H_2}^0 .
- Exprimer E_{H_2O/H_2}^0 en fonction du pH.
Que remarque-t-on ?

Données :

Espèces	$H_2O(l)$	$OH^-(aq)$
$\Delta_f G^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	-237,178	-157,293

Ex. 5 Pile à combustible oxygène-méthanol

On a proposé l'utilisation de méthanol dans les piles à combustible.

On peut en effet imaginer une pile dans laquelle le méthanol serait oxydé en CO_2 à l'une des électrodes tandis que O_2 serait réduit en H_2O à l'autre.

- Écrire les demi-réactions correspondantes ainsi que la réaction totale. On supposera que l'électrolyte est une solution acide.
- Calculer la force électromotrice standard de cette pile à 298 K.

Données thermodynamiques standard à 298 K :

Espèce	$CH_3OH(l)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	-238,7	0	-285,8	-393,5
$S^0 / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	127	205	69,9	214

Ex. 6 Réaction entre deux couples rédox

Connaissant les potentiels chimiques des ions suivants en solution aqueuse, déterminer :

- Les potentiels standard des deux couples rédox : $E_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}^0$ et $E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0$.
- Soit la constante K relative à l'équilibre : $2 Fe^{3+} + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2 Fe^{2+}$.
Peut-on utiliser cette réaction pour un dosage ? Justifier.

Données thermodynamiques standard à 298 K :

Espèce	$Fe^{3+}(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$	$Sn^{4+}(aq)$	$Sn^{2+}(aq)$
$\Delta_f G^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	-4,6	-78,9	2,5	-27,2

Ex. 7 Grandeurs thermodynamiques d'une réaction de pile

La f.e.m. de la pile :

$\text{Zn}|\text{ZnCl}_2 (0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})|\text{AgCl}|\text{Ag}$
est $\varepsilon = 1,015 \text{ V}$ à la température de 298 K .
L'électrode d'argent est le pôle positif de la pile.
La variation de la f.e.m. ε avec la température est telle que le coefficient de température soit :

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = -4,92 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- Écrire la réaction qui a lieu lorsque la pile débite.
- Pour cette réaction à 298 K , calculer :
 - l'enthalpie libre de réaction ;
 - l'entropie de réaction ;
 - l'enthalpie de réaction.

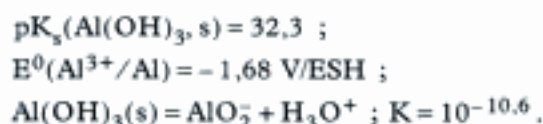
Étude thermodynamique de piles

Ex. 8 Le diagramme E-pH simplifié de l'aluminium

On s'intéresse dans ce diagramme aux espèces : Al(s) , $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{AlO}_2^-(\text{aq})$ et $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$.

- Une solution acide ($\text{pH} = 1$, $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) d'ions Al^{3+} est alcalinisée progressivement par addition d'une solution concentrée de soude (on néglige la dilution). Dans quel intervalle de pH observe-t-on la présence de $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$?
- Écrire les différentes réactions d'oxydation de l'aluminium en fonction du pH de la solution et donner les expressions correspondantes du potentiel d'équilibre.
- En utilisant les résultats précédents, établir le diagramme potentiel-pH de l'aluminium pour des espèces dissoutes à la concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

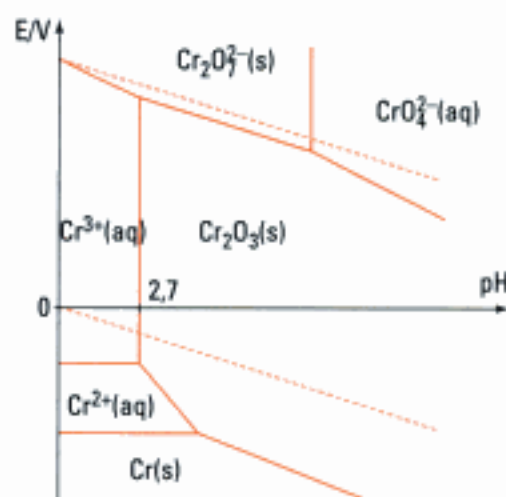


Ex. 9 Le diagramme E-pH du chrome

Le diagramme situé à la fin de l'énoncé est tracé pour $[\text{Cr(soluble)}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Parmi les espèces figurant dans ce diagramme, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ?
Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?
- Calculer la constante de la réaction mettant en jeu Cr^{3+} et Cr_2O_3 , avec $\nu(\text{Cr}_2\text{O}_3) = +1$.
- Calculer la pente du segment séparant les domaines de Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} ainsi que les domaines de Cr^{2+} et Cr_2O_3 .

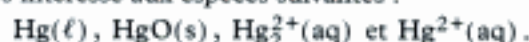
Données :



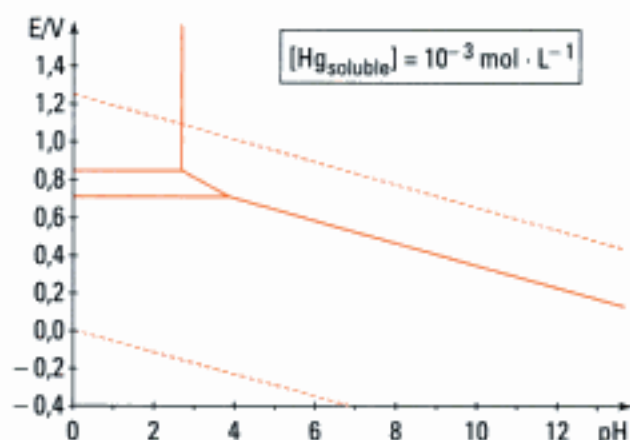
La verticale séparant le domaine de Cr^{3+} de Cr_2O_3 , se situe à $\text{pH} = 2,7$.

Ex. 10 Le diagramme E-pH du mercure

On s'intéresse aux espèces suivantes :



Toute espèce soluble du mercure est à la concentration de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- Placer les espèces dans leurs domaines respectifs.
- La frontière verticale correspond à $\text{pH} = 2,75$. Calculer la constante d'acidité du couple mis en jeu.
- Que deviennent les ions Hg_2^{2+} quand le pH augmente ? Justifier.

Ex. 11 Le diagramme E-pH du molybdène

Le diagramme E-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté à la fin de l'énoncé. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s) , $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$, $\text{MoO}_2(\text{s})$, $\text{MoO}_3(\text{s})$, $\text{HMoO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$. Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à c_{tot} ;
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.

a) Indiquer pour chacun des domaines (A, B, ...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence (espèce solide) ou de prédominance (espèce dissoute), en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.

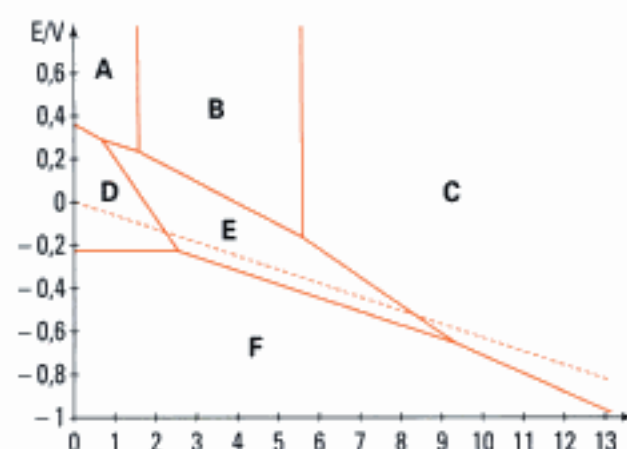
b) Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée c_{tot} . Déduire de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate.

c) Sur le diagramme ont été portées en pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.

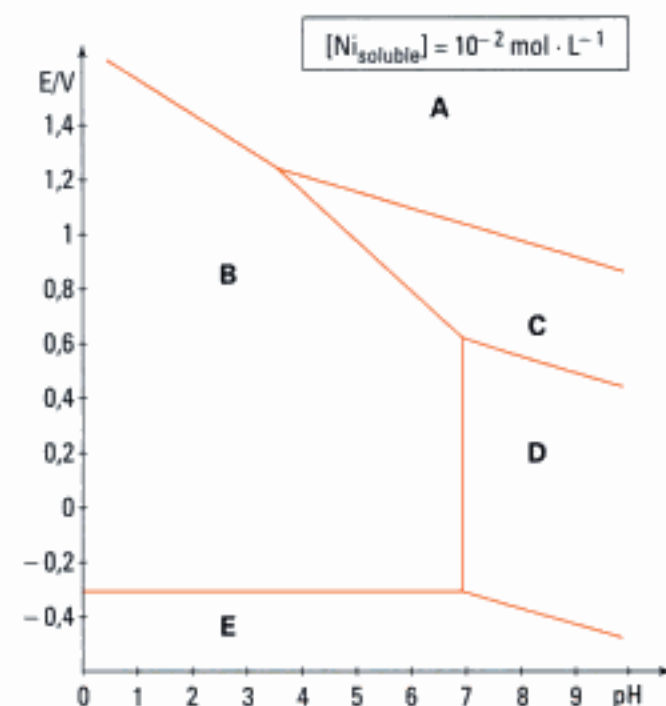
Données : $E^0(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = -0,2 \text{ V}$;

$E^0(\text{MoO}_3(\text{s})/\text{Mo}^{3+}) = 0,32 \text{ V}$.

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}.$$



Ex. 12 Le diagramme E-pH du nickel



Ce diagramme est relatif aux espèces : $\text{Ni}(\text{s})$, $\text{NiO}_2(\text{s})$, $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Préciser sur le diagramme $E = f(\text{pH})$, relatif aux différents degrés d'oxydation du nickel, la nature de l'espèce prépondérante dans chaque domaine.

Données à 298 K :

Couples	Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$
E^0/V	-0,24	1,74

$\text{p}K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{s}) = 16$.

Espèces	Ni_2O_3	NiO_2	H_2O
$\Delta_f G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-469	-215	-237,2

Niveau 2

Ex. 13 Le diagramme E-pH du plomb

On considère une solution pour laquelle :

$$[\text{Pb}_{\text{soluble}}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1) Couples $\text{Pb}(\text{II})/\text{Pb}(\text{0})$

a) Calculer les valeurs pH_1 et pH_2 du pH pour lesquelles l'oxyde PbO se dissout, en indiquant dans chaque cas la forme ionique sous laquelle le plomb au degré d'oxydation + II se trouve en solution.

b) Calculer les expressions du potentiel E du couple $\text{Pb}(\text{II})/\text{Pb}$ en fonction du pH pour les trois intervalles de pH : $[-2, \text{pH}_1]$; $[\text{pH}_1, \text{pH}_2]$; $[\text{pH}_2, 16]$.

Données : $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$.

$\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$; $\text{p}K_1 = 14,4$;

$\text{PbO}(\text{s}) + \text{OH}^- = \text{HPbO}_2^-$; $\text{p}K_2 = 0,4$.

2) Couple $\text{Pb}(\text{IV})/\text{Pb}(\text{II})$

a) Calculer les valeurs pH_3 et pH_4 du pH pour lesquelles l'oxyde PbO_2 se dissout, en indiquant dans chaque cas la forme ionique sous laquelle le plomb au degré d'oxydation + IV se trouve en solution.

b) Calculer les expressions du potentiel E du couple $\text{Pb}(\text{IV})/\text{Pb}(\text{II})$ en fonction du pH pour les différents intervalles de pH, le pH pouvant varier de -2 à 16.

Données : $E^0_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}} = 1,70 \text{ V}$.

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{4+} + 4 \text{OH}^-$; $\text{p}K_3 = 64,3$.

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^- = \text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{p}K_4 = 3,3$.

3) Prise en considération de l'oxyde Pb_3O_4

Il existe un troisième oxyde de plomb, très peu soluble, de formule Pb_3O_4 .

On donne les potentiels standard à pH = 0 des couples rédox :

$\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})/\text{PbO}(\text{s})$: $E^0 = +0,885 \text{ V}$.

$\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$: $E^0 = +1,13 \text{ V}$.

a) Équilibrer les demi-équations rédox de chacun de ces deux couples.

b) Calculer le potentiel E en fonction du pH pour chacun de ces couples et déterminer le domaine de stabilité de Pb_3O_4 .

Ex. 14 Le diagramme E-pH de l'uranium

On se limite aux espèces suivantes : $U^{3+}(aq)$, $U^{4+}(aq)$, $U(OH)_4(s)$, $UO_2(OH)_2(s)$ et $UO_2^{2+}(aq)$.

Données :

Couple	U^{4+}/U^{3+}	$UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$
E^0/V	-0,52	0,27

$pK_{s1}(UO_2(OH)_2, s) = 24$;

$pK_{s2}(U(OH)_4, s) = 49$.

On prendra la concentration de toute espèce soluble contenant de l'uranium égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans son domaine de prédominance.

a) Chercher le pH de début de précipitation des deux hydroxydes insolubles.

b) Donner les équations $E = f(pH)$ correspondant aux couples

$UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$ et $U^{4+}(aq)/U^{3+}(aq)$.

c) À partir des données, calculer les valeurs des potentiels standard E_3^0 , E_4^0 , E_5^0 des couples suivants à $pH = 0$.

Couple (3) : $U(OH)_4(s)/U^{3+}$.

Couple (4) : $UO_2(OH)_2(s)/U(OH)_4(s)$.

Couple (5) : $UO_2^{2+}/U(OH)_4(s)$.

En déduire les équations $E = f(pH)$ correspondant à ces couples.

d) Tracer le diagramme $E = f(pH)$ pour $pH \leq 4$.

Les frontières seront tracées et les domaines de prédominance et d'existence clairement indiqués.

Ex. 15 Étude thermodynamique de piles

1) On considère les deux piles suivantes :

$\ominus \text{Fe} / \text{Fe(OH)}_2 / \text{Ba(OH)}_2 / \text{HgO} / \text{Hg} \oplus$ pile (1)
solide solide $C \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solide liquide
et :

$\ominus \text{Pt} / \text{H}_2 / \text{Ba(OH)}_2 / \text{HgO} / \text{Hg} \oplus$ pile (2)
solide gaz $C \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solide liquide
(1 bar)

On précise que Fe , Fe(OH)_2 , HgO , Pt et Hg sont des espèces chimiques pures à l'état condensé ; l'hydroxyde de baryum est un composé ionique dissous en solution aqueuse à une concentration donnée quelconque ($C \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) .

À 298 K, la force électromotrice (f.e.m.) de la pile (1) vaut 973 mV, celle de la pile (2) vaut 926 mV. En outre, l'enthalpie libre standard de formation à 298 K d'une mole d'eau est de $-236,53 \text{ kJ}$.

a) Montrer que les f.e.m. des piles (1) et (2) ne dépendent pas de C .

b) Déterminer l'enthalpie libre standard de formation molaire de Fe(OH)_2 solide à 298 K à partir de ces éléments.

2) La f.e.m. (E) de la pile électrochimique suivante est 0,490 V à 298 K :

$\ominus \text{Pb} / \text{PbCl}_2 / \text{HCl} / \text{AgCl} / \text{Ag} \oplus$ pile (3)
solide solide dissous solide solide

Les espèces Pb , PbCl_2 , AgCl et Ag sont des solides purs en contact avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; on rappelle que PbCl_2 et AgCl sont des chlorures peu solubles dans l'eau.

La f.e.m. e de la pile considérée varie avec la température avec un coefficient de température valant $-1,84 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$.

a) Montrer que la f.e.m. e de cette pile ne dépend pas de la concentration de l'acide chlorhydrique dissous.

b) Calculer l'enthalpie libre de la réaction qui a lieu dans la pile.

c) Déterminer l'entropie standard molaire de PbCl_2 solide à 298 K.

Données à 298 K :

Espèce	$S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Pb}(s)$	64,82
$\text{Ag}(s)$	42,66
$\text{AgCl}(s)$	96,19

Indications

Ex. 1

Classer les oxydes selon le nombre d'oxydation croissant du vanadium. La frontière à $\text{pH} = 5,2$ est une frontière acido-basique donc, dans $D(s)$, le nombre d'oxydation du vanadium est le même que pour l'ion VO^{2+} .

Ex. 2

Écrire l'équation bilan, puis exprimer les concentrations sur la frontière et les faire apparaître dans l'expression de la constante.

Ex. 4

a) Faire apparaître les ions OH^- dans l'écriture de la demi-équation.

Ex. 8

Le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ est compris entre les domaines de prédominance de Al^{3+} et de

AlO_2^- . À la frontière entre une espèce soluble et un solide, on prend $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ex. 9

Stabilité dans l'eau : une partie du domaine de l'espèce envisagée est commune avec le domaine de stabilité de l'eau.

Ex. 11

Lorsque deux frontières se coupent, cela signifie qu'il se produit une réaction de dismutation.

Ex. 13

Les frontières acido-basiques se déterminent à l'aide des pK_a donnés, sachant que sur la frontière, la concentration en espèce soluble est égale à $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ex. 14

Faire attention aux différents nombres d'oxydation de l'uranium dans les différentes espèces envisagées.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1



Dans un diagramme potentiel-pH, les espèces se suivent par ordre croissant de nombre d'oxydation quand le potentiel augmente à pH fixé.

Nombres d'oxydation du vanadium dans les différents oxydes :

Oxydes	V_2O_5	V_2O_4	VO	V_3O_5	V_2O_3
n.o. de V	+V	+IV	+II	+10/3	+III



En fait, V_3O_5 correspond à l'association $V_2O_3 \cdot \frac{1}{2}V_2O_4$.

Dans $H_2VO_4^-(aq)$, le nombre d'oxydation de V est +V, donc l'oxyde V_2O_5 n'est pas compris dans la liste, car il aurait une frontière acide-base à pH constant avec $H_2VO_4^-$.

Il reste donc les quatre oxydes : A (VO) ; B (V_2O_3) ; C (V_3O_5) ; D (V_2O_4).

Bonne réponse : d).

Exercice 2



Si deux éléments ont le même nombre d'oxydation, ils forment un couple acide-base et ont une frontière verticale.

Dans VO^{2+} , le nombre d'oxydation de V est +IV, donc VO^{2+} et V_2O_4 forment un couple acide-base.

Équation d'échange protonique : $2 VO^{2+} + 2 H_2O = V_2O_4(s) + 4 H^+$.

$$K_R = \frac{[H^+]^4}{[VO^{2+}]^2} ; \text{ à pH} = 5,2 : [H_3O^+] = 10^{-5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$



Sur la frontière entre une espèce soluble et un solide, il existe seulement un grain de solide, d'où $[VO^{2+}] = [V_{soluble}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

$$K_R = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})^4}{(10^{-6})^2} = 1,6 \cdot 10^{-9}.$$

Bonne réponse : d).

Exercice 3

B(s) : $V_2O_3(s)$. Écrivons la demi-équation d'échange électronique :



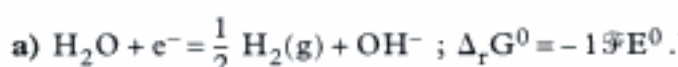
$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \log [H_2VO_4^-]^2 - 0,059 \times \text{pH}.$$

$$\text{D'où la pente : } -0,059 \times \frac{6}{4} = -0,0885 \text{ V/pH}.$$

Bonne réponse : b).

Exercices de niveau 1

Exercice 4



b) $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{OH}^-) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = -157\,293 + 237\,178 = 79\,885 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'où :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = \frac{-79\,885}{96\,484} = -0,828 \text{ V/ESH}.$$

c) $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + 0,059 \log \left(\frac{(p^0)^{1/2} c^0}{p_{\text{H}_2}^{1/2} [\text{OH}^-]} \right)$ avec $p^0 = 1 \text{ bar}$ et $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}} \right) - 0,059 \log [\text{OH}^-].$$

$$\text{Or } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]},$$

$$\text{d'où } E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - 0,059 \log K_e + 0,059 \log [\text{H}^+] + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}} \right).$$

$$\text{De plus, } E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - 0,059 \log K_e = -0,828 - 0,059 \log 10^{-14} = 0,000 \text{ V}$$

Soit :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = 0,000 - 0,059 \text{pH} + 0,0295 \log \left(\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}} \right).$$

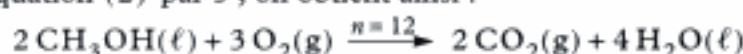
Le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est **identique à celui du couple H^+/H_2** .

Exercice 5



Réaction lorsque la pile débite :

pour éliminer les électrons dans l'équation bilan, il faut multiplier la demi-équation (1) par 2 et la demi-équation (2) par 3 ; on obtient ainsi :



b) Détermination des grandeurs thermodynamiques standard relatives à la réaction de la pile.

$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 4 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) - 2 \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}, \ell)$$

$$\Delta_r H^0 = 2 \times (-393,5) + 4 \times (-285,8) - 2 \times (-238,7) = -1\,452,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^0 = 2 S^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 4 S^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) - 2 S^0(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) - 3 S^0(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \times 214 + 4 \times 69,9 - 2 \times 127 - 3 \times 205 = -161,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - 298 \Delta_r S^0 = -1\,452\,800 - 298 \times (-161,4)$$

$$\Delta_r G^0 = -1\,405 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La force électromotrice standard et l'enthalpie libre standard de réaction sont reliées par :

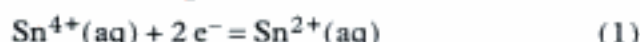
$$\Delta_r G^0 = -n \mathcal{F} e^0.$$

Dans la pile à combustible envisagée, $n = 12$, d'où :

$$e^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{12 \mathcal{F}} = \frac{1\,405 \cdot 10^3}{12 \times 96\,484} = 1,21 \text{ V}.$$

Exercice 6

a) Demi-équations d'échange électronique :



$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f G^0(\text{Sn}^{2+}, \text{aq}) - \Delta_f G^0(\text{Sn}^{4+}, \text{aq}) = -2 \mathcal{F} E_1^0$$

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}, \text{aq}) - \Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}, \text{aq}) = -1 \mathcal{F} E_2^0$$

Application numérique :

$$\Delta_r G_1^0 = -27\,200 - (2\,500) = -29\,700 = -2 \times 96\,484 \times E_1^0$$

$$E_1^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,154 \text{ V}.$$

$$\Delta_r G_2^0 = -78\,900 - (-4\,600) = -74\,300 = -1 \times 96\,484 \times E_2^0$$

$$E_2^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

b) $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ (3)

$$\Delta_r G_3^0 = 2\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0 = -RT \ln K_3^0$$

Application numérique :

$$\Delta_r G_3^0 = 2 \times (-74\,300) - (-29\,700) = -118,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_3^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_3^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{118\,900}{8,314 \times 298}\right) = 7 \cdot 10^{20}.$$

Cette réaction est totale et peut être utilisée pour un dosage.

Exercice 7

1) Au pôle \ominus : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$.

Au pôle \oplus : $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Réaction de la pile :



2) a) Enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = -n \mathcal{F} e$.

$$\Delta_r G = -2 \times 96\,484 \times 1,015 = -195,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Entropie de réaction : $\Delta_r S = n \mathcal{F} \frac{de}{dT}$

$$\Delta_r S = 2 \times 96\,484 \times (-4,92 \cdot 10^{-4})$$

$$\Delta_r S = -94,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) Enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$

$$\Delta_r H = -195\,900 + 298 \times (-94,9) = -224,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Exercice 8

- a)  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est un hydroxyde amphotère, il se dissout en milieu acide en ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, et en milieu basique en ions aluminate $\text{AlO}_2^-(\text{aq})$.

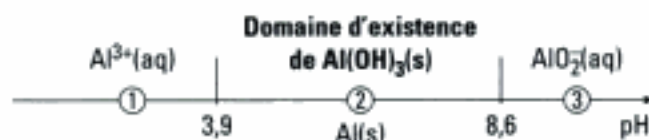
- Apparition de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ à partir de $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$:

$$c[\text{OH}^-]^3 = 10^{-32,3} \text{ avec } c = [\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{D'où } [\text{OH}^-] = 7,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } (\text{pH})_1 = 3,9.$$

- Disparition exacte (il en reste un grain) de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ pour donner $\text{AlO}_2^-(\text{aq})$ à la concentration $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$10^{-10,6} = c[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ d'où } (\text{pH})_2 = 8,6.$$



- b)  À l'intersection de deux droites frontières, il y a égalité des potentiels rédox, ce qui permet de déterminer les potentiels inconnus.

- Couple $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$:** $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$.

$$E_1 = -1,68 + \frac{0,059}{3} \log [\text{Al}^{3+}]. \text{ Sur la frontière : } [\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ d'où :}$$

$$\text{pH} < 3,9 ; \quad E_1 = -1,72 \text{ V.}$$

- Couple $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})$:** $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}$.

$$E_2 = E_2^0 - 0,059 \text{pH}. \text{ On détermine } E_2^0 \text{ par continuité : à pH} = 3,9 : E_1 = E_2.$$

$$-1,72 = E_2^0 - 0,059 \times 3,9 \Rightarrow E_2^0 = -1,49 \text{ V, d'où :}$$

$$3,9 < \text{pH} < 8,6 ; \quad E_2 = -1,49 - 0,059 \text{ pH (en V).}$$

- Couple $\text{AlO}_2^-(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$:** $\text{AlO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

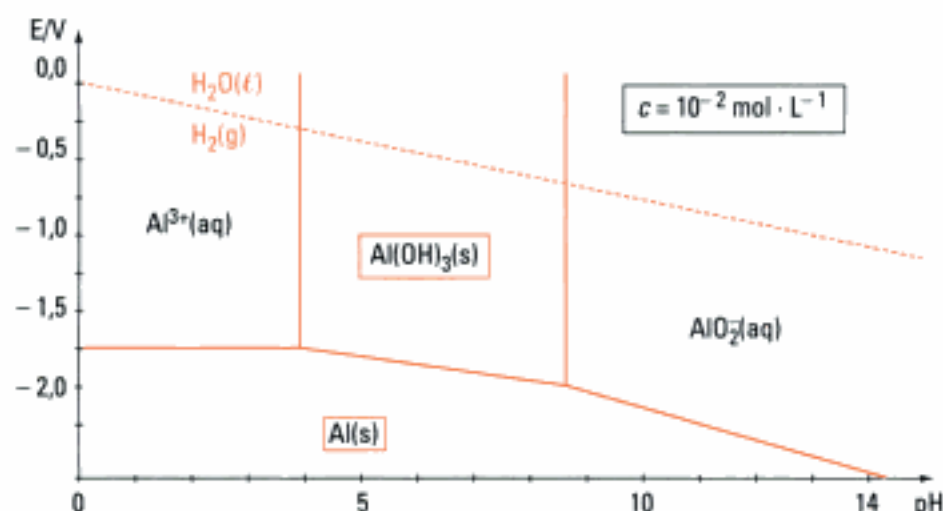
$$E_3 = E_3^0 - 0,059 \times \frac{4}{3} \times \text{pH} + \frac{0,059}{3} \log [\text{AlO}_2^-]. \text{ Sur la frontière : } [\text{AlO}_2^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{On détermine } E_3 \text{ par continuité : à pH} = 8,6 : E_2 = E_3.$$

$$-1,49 - 0,059 \times 8,6 = E_3^0 - 0,079 \times 8,6 + \frac{0,059}{3} \log (10^{-2}) \Rightarrow E_3^0 = 1,28 \text{ V, d'où :}$$

$$\text{pH} > 8,6 ; \quad E_3 = -1,32 - 0,079 \text{ pH (en V).}$$

- c) Voir figure ci-dessous :



Exercice 9

- a)  Une espèce est thermodynamiquement stable dans l'eau si elle a une partie de son domaine d'existence ou de prédominance commun avec celui de l'eau.

Stables dans l'eau : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; CrO_4^{2-} ; Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$.

Instables dans l'eau à tout pH : Cr^{2+} et $\text{Cr}(\text{s})$.

- b) Équation bilan : $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+$.

$$K_R = \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \frac{(10^{-2,7})^6}{1^2} = 6,3 \cdot 10^{-17}.$$

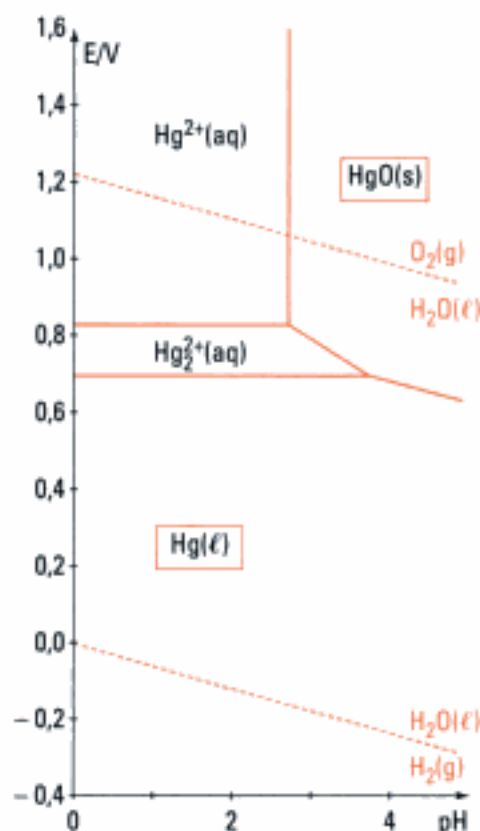
- c) $2 \text{CrO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}$; pente : $-0,059 \times \frac{10}{6} = -0,0983 \text{ V/pH}$.

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$; pente : $-0,059 \times \frac{6}{2} = -0,177 \text{ V/pH}$.

Exercice 10

- a) Les différents nombres d'oxydation de l'élément mercure sont :

n.o. (Hg) : 0 dans $\text{Hg}(\ell)$; +I dans Hg_2^{2+} ; +II dans Hg^{2+} et HgO .



- b)  Une verticale correspond à la frontière entre un acide et une base de Brønsted.

Équilibre acide-base entre Hg^{2+} et $\text{HgO}(\text{s})$: $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO}(\text{s}) + 2 \text{H}^+$;

$$K_R = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{(10^{-2,75})^2}{10^{-3}} = 10^{-2,5}.$$

Une constante d'acidité est relative à l'échange de 1 proton, soit $K_a = 0,056$.

- c) Quand le pH augmente, les ions Hg_2^{2+} se **dismutent** en $\text{HgO}(\text{s})$ et $\text{Hg}(\ell)$ selon :



Exercice 11

a) Nombres d'oxydation de l'élément molybdène :

n.o. (Mo) : 0 dans Mo(s) ; +III dans $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$; +IV dans $\text{MoO}_2(\text{s})$; +VI dans $\text{MoO}_3(\text{s})$, $\text{HMoO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$.

D'où les domaines :

F : Mo(s) ; **D** : $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$; **E** : $\text{MoO}_2(\text{s})$; **A** : $\text{MoO}_3(\text{s})$; **B** : $\text{HMoO}_4^-(\text{aq})$;
C : $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$.

F, **E** et **A** sont des domaines d'existence.

D, **B** et **C** sont des domaines de prédominance.

b) Couple $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}(\text{s})$: $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}(\text{s})$

$$E = -0,24 = -0,20 + \frac{0,06}{3} \log c_{\text{tot}} \Rightarrow c_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La frontière entre **B** et **C** correspond au pK_a du couple :

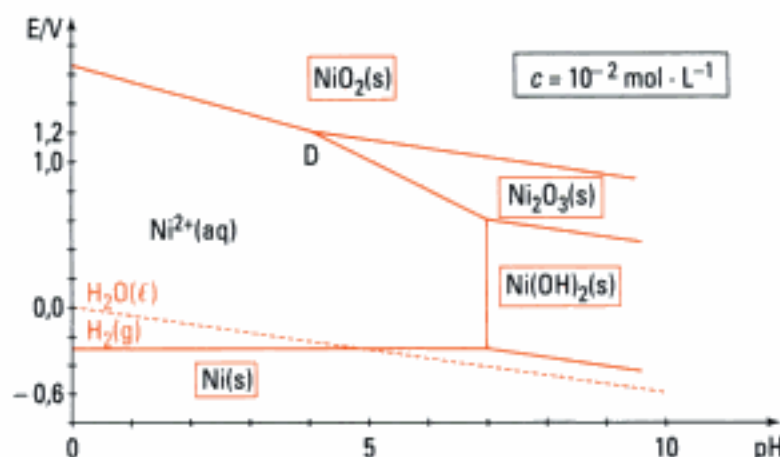
$$\text{pK}_a(\text{HMoO}_4^-/\text{MoO}_4^{2-}) = 6.$$

c) Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E_1 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

Couple H^+/H_2 : $E_2 = -0,06 \text{ pH}$.

Exercice 12

Voir schéma : les domaines d'existence des différents solides sont indiqués, ainsi que le domaine de prédominance de l'ion Ni^{2+} .



Exercices de niveau 2

Exercice 13

1) a) Formation de $\text{PbO}(\text{s})$ à partir d'une solution à $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} :

$$c[\text{OH}^-]^2 = 10^{-14,4} \Rightarrow \text{pH}_1 = 8,8.$$

Formation de HPbO_2^- à $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il reste un grain de $\text{PbO}(\text{s})$:

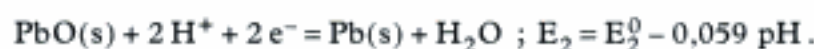
$$\frac{c}{[\text{OH}^-]} = 10^{-0,4} \Rightarrow \text{pH}_2 = 10,4.$$

b) • **Couple $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$** : $\text{pH} < 8,8$; $E_1 = -0,126 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$.

Sur la frontière : $[\text{Pb}^{2+}] = c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$-2 < \text{pH} < 8,8 : E_1 = -0,244 \text{ V}.$$

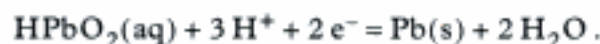
• **Couple $\text{PbO}(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$** : $8,8 < \text{pH} < 10,4$.



Par continuité à $\text{pH} = 8,8$: $-0,244 = E_2^0 - 0,059 \times 8,8 \Rightarrow E_2^0 = 0,275 \text{ V}$.

$$8,8 < \text{pH} < 10,4 : E_2 = 0,275 - 0,059 \text{ pH (en V)}.$$

• **Couple $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$** : $10,4 < \text{pH} < 16$.



$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log c - 0,059 \times \frac{3}{2} \times \text{pH}. \text{ Sur la frontière : } c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Par continuité à $\text{pH} = 10,4$: $0,275 - 0,059 \times 10,4 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log (10^{-4}) - 0,0885 \times 10,4$.

$$\text{D'où : } E_3^0 = 0,70 \text{ V} \Rightarrow 10,4 < \text{pH} < 16 : E_3 = 0,582 - 0,0885 \text{ pH (en V)}.$$

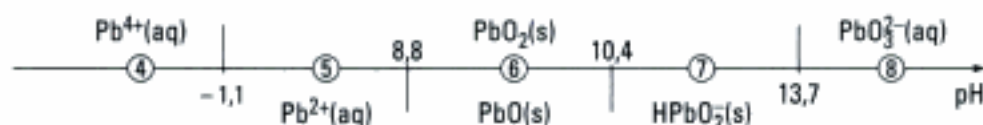
2) a) Formation de PbO_2 à partir de Pb^{4+} à $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$c[\text{OH}^-]^4 = 10^{-64,3} \Rightarrow \text{pH}_3 = -1,1.$$

Formation de PbO_3^{2-} à $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il reste un grain de $\text{PbO}_2(\text{s})$:

$$\frac{c}{[\text{OH}^-]^2} = 10^{-3,3} \Rightarrow \text{pH}_4 = 13,7.$$

b)



Il faut donc établir les équations de cinq droites frontières relatives aux cinq couples envisagés. Les potentiels standard inconnus sont déterminés par continuité.



Sur la frontière, entre deux espèces solubles : $\frac{[\text{Pb(IV)}]}{[\text{Pb(II)}]} = 1$, et entre un solide et une espèce soluble, on prend $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• **Couple $\text{Pb}^{4+}(\text{aq})/\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$** : $\text{Pb}^{4+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+}$;

$$-2 < \text{pH} < -1,1 : E_4 = 1,70 \text{ V}.$$

• **Couple $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}$** : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$;

$$-1,1 < \text{pH} < 8,8 : E_5 = 1,57 - 0,118 \text{ pH (en V)}.$$

• **Couple $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbO}(\text{s})$** : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$;

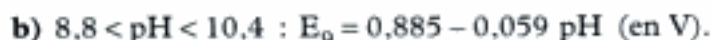
$$8,8 < \text{pH} < 10,4 : E_6 = 1,05 - 0,059 \text{ pH (en V)}.$$

• **Couple $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$** : $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HPbO}_2^-$;

$$10,4 < \text{pH} < 13,7 : E_7 = 0,743 - 0,0295 \text{ pH (en V)}.$$

• **Couple $\text{PbO}_3^{2-}(\text{aq})/\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$** : $\text{PbO}_3^{2-} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$;

$$13,7 < \text{pH} < 16 : E_8 = 1,551 - 0,0885 \text{ pH (en V)}.$$



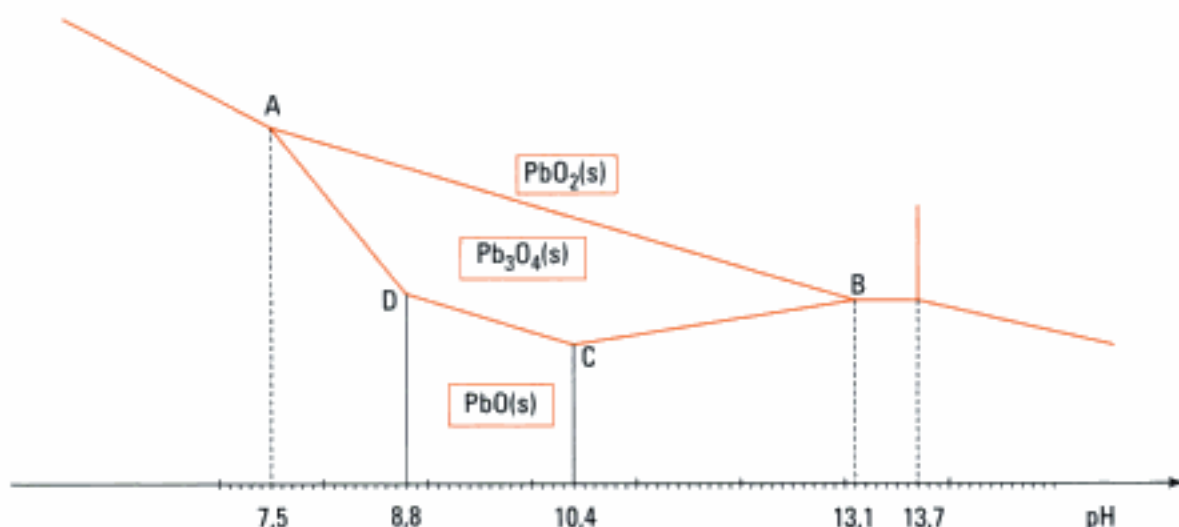
$E_{10} = 1,13 - 0,059 \text{ pH}$ (en V).

Mais E_{10} coupe E_5 et E_7 en deux points A et B tels que, pour A, on ait :

$1,13 - 0,059 \text{ pH}_A = 1,57 - 0,118 \text{ pH}_A \Rightarrow \text{pH}_A = 7,46$ et $E_A = 0,69 \text{ V}$.

Pour B, nous avons :

$1,13 - 0,059 \text{ pH}_B = 0,743 - 0,0295 \text{ pH}_B \Rightarrow \text{pH}_B = 13,1$ et $E_B = 0,36 \text{ V}$.

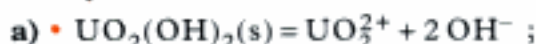


C : $\text{pH}_C = 10,4$; $E_C = 0,27 \text{ V}$ et D : $\text{pH}_D = 8,8$; $E_D = 0,37 \text{ V}$.

Les quatre points A, B, C et D délimitent le **domaine d'existence de $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$** .

Exercice 14

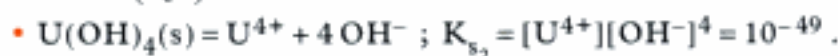
Nombres d'oxydation de l'uranium dans ces différents composés :



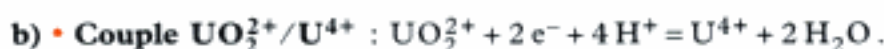
$K_{s1} = [\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-24}$.

Sur la frontière : $[\text{UO}_2^{2+}] = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où :

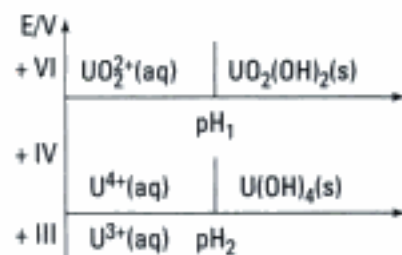
$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{c} \right)^{1/2} \Rightarrow \text{pH}_1 = 2,5$.



Sur la frontière : $[\text{U}^{4+}] = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où : $[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{s2}}{c} \right)^{1/4} \Rightarrow \text{pH}_2 = 2$.



$0 < \text{pH} < 2$; $E_1 = 0,27 - 0,118 \text{ pH}$ (en V).



$$E_3 = E_3^0 - 0,059 \times 4 \text{ pH} + 0,059 \log \left(\frac{1}{[U^{3+}]} \right). \text{ Sur la frontière : } [U^{3+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Par continuité à $\text{pH} = 2$ où $E_2 = E_3$, on obtient :

$$-0,52 = E_3^0 - 0,236 \times 2 + 0,059 \log \left(\frac{1}{0,1} \right) \Rightarrow E_3^0 = -0,107 \text{ V}.$$

$$\text{pH} > 2 ; E_3 = -0,048 - 0,236 \text{ pH (en V)}.$$

• **Couple $UO_2^{2+}(\text{aq})/U(\text{OH})_4(\text{s})$:** $UO_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = U(\text{OH})_4(\text{s})$.

$$E_5 = E_5^0 + \frac{0,059}{2} \log [UO_2^{2+}]. \text{ Sur la frontière : } [UO_2^{2+}] = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Par continuité à $\text{pH} = 2$ où $E_1 = E_5$ on obtient : $0,27 - 0,118 \times 2 = E_5^0 + 0,0295 \log (0,1)$.

$$E_5^0 = 0,064 \text{ V, donc : } 2 < \text{pH} < 2,5 ; E_5 = 0,034 \text{ V}.$$

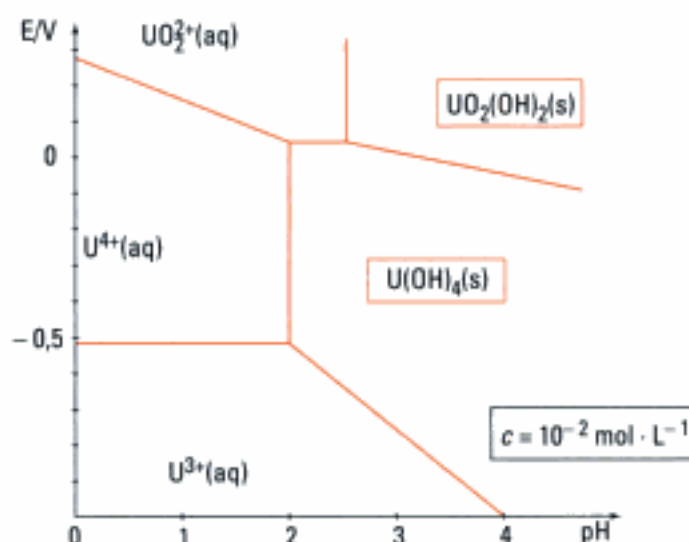
• **Couple $UO_2(\text{OH})_2(\text{s})/U(\text{OH})_4(\text{s})$:** $UO_2(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = U(\text{OH})_4(\text{s})$.

$$E_4 = E_4^0 - 0,059 \text{ pH}. \text{ Par continuité à } \text{pH} = 2,5 : E_5 = E_4.$$

$$0,034 = E_4^0 - 0,059 \times 2,5 \Rightarrow E_4^0 = 0,182 \text{ V}.$$

$$\text{pH} > 2,5 ; E_4 = 0,182 - 0,059 \text{ pH (en V)}.$$

d) Diagramme E-pH partiel de l'uranium :



Exercice 15

1) a) Pile 1 : $\text{Fe}^{\ominus} | \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) | \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- | \text{HgO} | \text{Hg}^{\oplus}(\ell)$

Au pôle \ominus : $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{e}^-$.

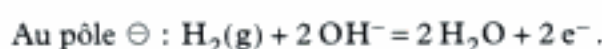
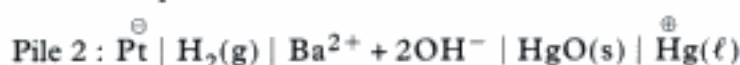
$$E^{\ominus} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \right).$$

Au pôle \oplus : $\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}(\ell) + 2 \text{OH}^-$.

$$E^{\oplus} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \right).$$

$$e_1 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0.$$

La f.e.m. e_1 est indépendante de la concentration en ions hydroxyde.



$$E^{\ominus} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{p_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2} \right).$$

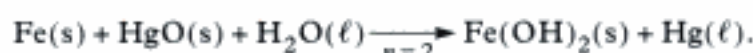


$$E^{\oplus} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \right)$$

$$e_2 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log (p_{\text{H}_2}).$$

La f.e.m. e_2 est indépendante de la concentration en ions hydroxyde.

b) Équation bilan de la réaction se produisant lorsque la pile 1 débite :

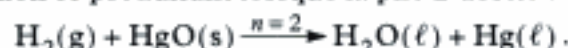


Réactifs et produits sont dans l'état standard, donc $e_1 = e_1^0 = -\frac{\Delta_r G_1^0}{2\mathcal{F}}$, avec

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f G^0(\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{s}) - \Delta_f G^0(\text{HgO}, \text{s}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \ell).$$

$$\Delta_r G_1^0 = -2 \times 96\,484 \times 0,973 = -187\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Équation bilan de la réaction se produisant lorsque la pile 2 débite :



Réactifs et produits sont dans l'état standard, donc $e_2 = e_2^0 = -\frac{\Delta_r G_2^0}{2\mathcal{F}}$,

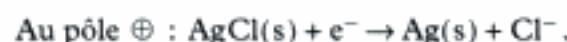
$$\text{avec } \Delta_r G_2^0 = \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta_f G^0(\text{HgO}, \text{s})$$

$$\Delta_r G_2^0 = -2 \times 96\,484 \times 0,926 = -178\,700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } \Delta_f G^0(\text{HgO}, \text{s}) = -236\,530 + 178\,700 = -57\,830 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{On en déduit : } \Delta_f G^0(\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{s}) = -187\,800 + (-57\,830) + (-236\,530)$$

$$\Delta_f G^0(\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{s}) = -482,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



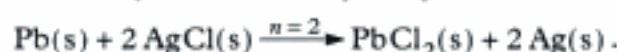
$$E^{\ominus} = E_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right).$$

$$E^{\oplus} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right).$$

$$e_3 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - E_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}}^0.$$

La f.e.m. e_3 est indépendante de la concentration en ion chlorure.

b) Équation bilan de la réaction se produisant lorsque la pile 3 débite :



Réactifs et produits sont dans leur état standard, donc $e_3 = e_3^0$.

$$\Delta_r G_3^0 = -2\mathcal{F}e_3^0.$$

$$\Delta_r G_3^0 = -2 \times 96\,484 \times 0,490 = -94,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^0 = -94,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{c) } \Delta_r S_3^0 = \sum_B \nu_B S_B^0 = 2\mathcal{F} \frac{de_3^0}{dT} = 2 \times 96\,484 \times (-1,84 \cdot 10^{-4}).$$

$$\Delta_r S_3^0 = -35,51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_3^0 = S^0(\text{PbCl}_2, \text{s}) + 2S^0(\text{Ag}, \text{s}) - S^0(\text{Pb}, \text{s}) - 2S^0(\text{AgCl}, \text{s}).$$

$$\text{D'où : } S^0(\text{PbCl}_2, \text{s}) = -35,51 - 2 \times 42,66 + 64,82 + 2 \times 96,19$$

$$S^0(\text{PbCl}_2, \text{s}) = 136,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Partie 2

Électrochimie

Plan de la partie 2

Chapitre 5 : Courbes intensité-potentiel.....	153
--	-----

Courbes intensité-potentiel

Introduction

L'étude des diagrammes potentiel-pH montre la possibilité thermodynamique de certaines réactions d'oxydoréduction. Établis en l'absence de tout facteur cinétique, ils présentent de nombreuses exceptions dues aux enthalpies libres d'activation qui rendent rapides ou infiniment lentes le déroulement d'une réaction thermodynamiquement possible. Nous allons donc examiner l'influence du potentiel d'une électrode sur la vitesse de la réaction qui se produit à sa surface pour en déduire les bonnes conditions d'une électrolyse ou d'une réaction spontanée se produisant dans une micropile de corrosion.

Plan du chapitre 5

A. Courbes intensité-potentiel	154
1. Cinétique des réactions électrochimiques	154
2. Montage expérimental	155
3. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique	155
4. Les courbes théoriques obtenues	156
5. Courbes expérimentales	159
B. Présence de plusieurs corps électrolysables en solution	160
1. Domaine d'électroactivité du solvant	160
2. Influence de la nature de l'électrode	161
3. Vagues successives	162
Méthodes	
L'essentiel	163

A. Courbes intensité-potentiel

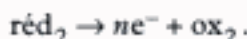
Avant d'étudier les phénomènes d'électrolyse et de corrosion, nous nous intéressons à la vitesse d'une réaction électrochimique se faisant au contact d'une électrode métallique.

A.1. Cinétique des réactions électrochimiques

Envisageons la demi-réaction de réduction se produisant à la **cathode** de surface S (surface immergée) d'un électrolyseur :



Il se produit sur l'**anode** la réaction :



Pendant la durée dt , la même quantité d'électricité arrive à la cathode et repart par l'anode.

La vitesse de la réduction de ox_1 s'écrit :

$$v = -\frac{dn_{\text{ox}_1}}{dt} = +\frac{dn_{\text{réd}_1}}{dt}.$$

La transformation de n_{ox_1} mol de ox_1 s'accompagne du passage d'une quantité d'électricité $q = -n\mathcal{F}dn_{\text{ox}_1}$ coulomb, ce qui correspond à une intensité :

$$i = \frac{dq}{dt} = -\frac{n\mathcal{F}dn_{\text{ox}_1}}{dt} = n\mathcal{F}v.$$

Propriété 1

La vitesse v de la réaction électrochimique se produisant au contact d'une électrode est proportionnelle à l'intensité i du courant d'électrolyse¹ :

$$i = n\mathcal{F}v \quad \left| \begin{array}{l} i \text{ courant d'électrolyse en ampère (A)} \\ n \text{ nombre d'électrons échangés} \\ \mathcal{F} \text{ constante de Faraday}^2 \text{ (C} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \\ v \text{ vitesse de la réaction électrochimique (mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

On utilise souvent à la place de l'intensité i , la densité de courant j ³ :

$$j = \frac{i}{S} \quad \left| \begin{array}{l} j \text{ densité de courant (A} \cdot \text{m}^{-2}\text{)} \\ S \text{ surface de l'électrode immergée (m}^2\text{)} \end{array} \right.$$

Une convention de l'I.U.P.A.C. indique que les intensités sont comptées **positivement** si la réaction d'électrode est une **oxydation** et **néga-tivement** s'il s'agit d'une **réduction**⁴ :

$$i_a = n\mathcal{F}v_{\text{ox}} ; \quad i_c = -n\mathcal{F}v_{\text{réd}}.$$

En réalité, la vitesse d'une réaction électrochimique dépend aussi du potentiel E auquel est portée l'électrode, les **courbes intensité-potentiel** ou **courbes de polarisation**, qui représentent l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du potentiel d'une électrode, correspondent à l'influence du potentiel sur la vitesse de la réaction d'électrode.

Remarque : lorsque les deux réactions (oxydation et réduction) se produisent à la même électrode, on a la relation :

$$i = n\mathcal{F}(v_{\text{ox}} - v_{\text{réd}}).$$

1. Le résultat obtenu :

$$i = n\mathcal{F}v,$$

ne dépend pas de la nature, générateur (pile) ou récepteur (électrolyseur), du système utilisé.

2. $\mathcal{F} = N_A e$.

$$\mathcal{F} = 6.022 \cdot 10^{23} \times 1.602 \cdot 10^{-19}$$

$$\mathcal{F} = 96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

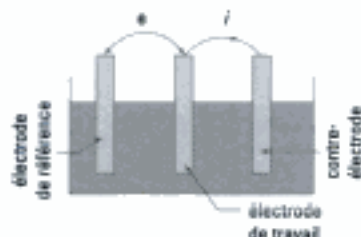
$$\mathcal{F} = 1 \text{ Faraday.}$$

3. On remplace ainsi une grandeur extensive, l'intensité du courant électrique, par une grandeur intensive, la densité de courant. On peut alors comparer des électrodes de surfaces différentes.

4. i est **positive** si l'électrode est une **anode** (donc siège d'une **oxydation**) : on note i_a pour i_{anode} .
 i est **néga-tive** si l'électrode est une **cathode** (donc siège d'une **réduction**) : on note i_c pour i_{cathode} .

1. En fait, dans un montage actuel, on utilise un potentiostat qui permet de fixer la d.d.p. entre l'électrode de travail et l'électrode au calomel saturé (ECS).

2. Le rôle de la contre-électrode est de permettre la circulation du courant d'électrolyse. Schématiquement :



3. Il se produit en fait une microélectrolyse sur les deux électrodes (contre-électrode et électrode de travail) et on suppose que la concentration de la solution n'est pas modifiée au cours de l'opération.

4. On peut aussi réaliser des cycles au cours desquels la tension varie entre $-U_{\max}$ et $+U_{\max}$.

5. Nous négligeons volontairement :

- les réactions chimiques (complexation, échange de protons) intervenant avant ou après le transfert d'électrons ;
- les réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption, ainsi que la formation des cristaux.

A.2. Montage expérimental

On utilise le montage à trois électrodes¹ de la figure 1. La d.d.p. nécessaire à l'électrolyse est fournie par le générateur extérieur ① de f.e.m. variable. L'intensité du courant d'électrolyse est mesurée grâce à l'ampèremètre ②. La cuve d'électrolyse ③ contient la solution électrolytique ④ dans laquelle plongent trois électrodes : électrode de travail ⑤ dont on mesure le potentiel E par rapport à une électrode de référence au calomel ⑥ à l'aide d'un voltmètre ⑦, l'électrolyse se produit entre la contre-électrode² ⑧ et l'électrode de travail ⑤.

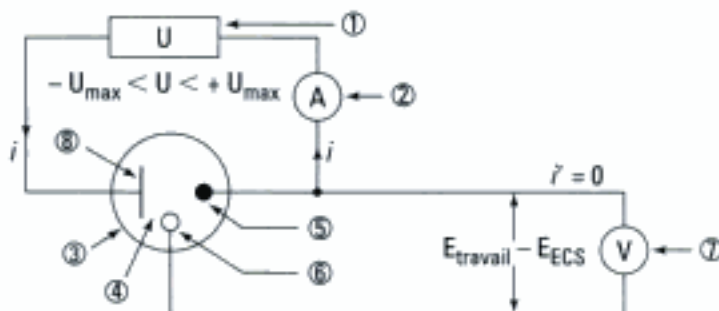


Fig. 1 – Montage à trois électrodes permettant de tracer point par point une courbe intensité-potentiel.

Du point de vue expérimental³, l'asservissement en tension (la d.d.p. est fixée) fait varier le potentiel de l'électrode de travail d'une valeur positive vers une valeur négative⁴, ce qui fait que sur l'électrode de travail se produisent successivement des demi-réactions d'oxydation puis de réduction.

A.3. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique

Au voisinage d'une électrode, on peut schématiser⁵ la solution grâce à la figure 2 :

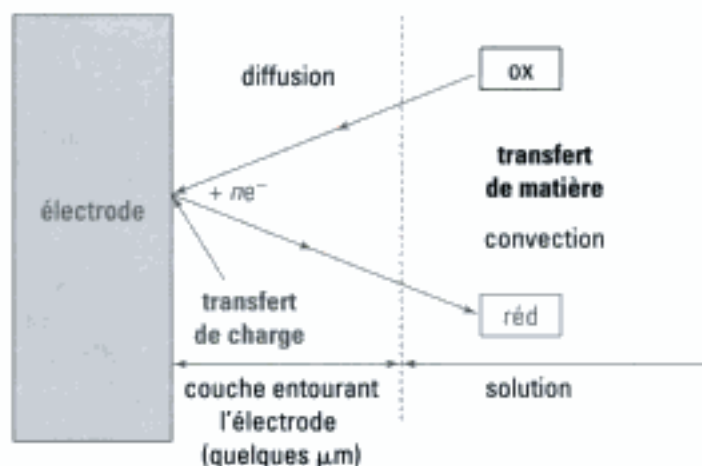


Fig. 2 – Étapes de la réaction : $ox + ne^- \rightarrow réd$.

Nous distinguons :

- la solution dans laquelle le potentiel est constant et où il y a **transfert de matière** ;
- la couche entourant l'électrode dans laquelle existe un gradient de potentiel.

Cette double couche est appelée la double couche de Helmholtz.

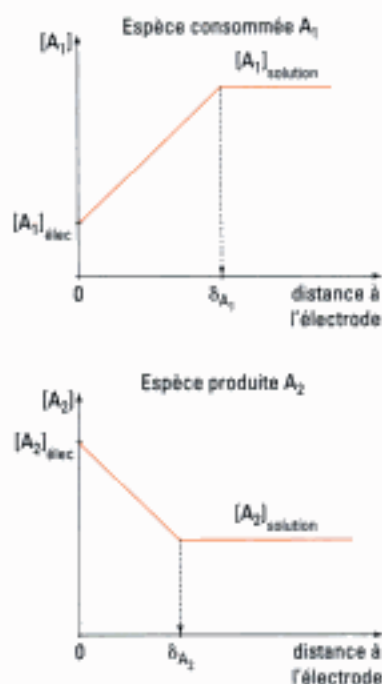


Fig. 3 – Variations des concentrations des espèces électroactives pour un régime stationnaire de la réaction $A_1 + ne^- \rightarrow A_2$.

1. Exemples de systèmes rapides : Fe^{3+}/Fe^{2+} sur Pt, Cu^{2+}/Cu sur Cu, cation/métal sur le métal.

A.3.1 – Le transfert de matière

Au sein de la solution, le transfert de matière est assuré par trois phénomènes principaux.

- **La diffusion** : elle correspond au déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés et satisfait à la loi de Fick.

Elle assure le renouvellement en espèce électroactive au voisinage de l'électrode.

- **La migration** : il s'agit simplement d'un déplacement des ions sous l'action d'un champ électrique.

- **La convection** : agitation mécanique de la solution pour l'homogénéiser en permanence.

Le transfert de matière se traduit par une variation des concentrations au voisinage de l'électrode (fig. 3).

A.3.2 – Le transfert de charge

Le transfert de charge est assuré au contact électrode-solution. Il se traduit par une perte d'électrons de l'électrode lors d'une réduction, ou par un gain d'électrons de l'électrode lors d'une oxydation.

Rappelons que l'électron n'existe pas de manière permanente dans une solution aqueuse.

A.4. Les courbes théoriques obtenues

A.4.1 – Le transfert de charge est cinétiquement limitant

On distingue les systèmes électrochimiques rapides et lents.

• Système rapide¹

La solution contient initialement le couple oxydant-réducteur.

Pour $i = 0$, l'électrode de travail prend le potentiel prévu par la relation de

Nernst, le potentiel d'équilibre : $E_{eq} = E_{ox/(red)} + 0,059 \log \left(\frac{[ox]}{[red]} \right)$.

Pour une faible variation du potentiel appliqué E ($E > E_{eq}$), on constate le passage d'un courant important, aussi bien dans le sens de l'oxydation ($i_a > 0$ pour $E > E_{eq}$), que pour la réduction ($i_c < 0$ pour $E < E_{eq}$).

Définition 1

Un système électrochimique est dit **rapide** si par une faible augmentation (diminution) de tension par rapport à son potentiel d'équilibre, on provoque une demi-réaction d'oxydation (de réduction) à vitesse notable :

– $E = E_{eq}$: état d'équilibre, $v = 0$ et $i = 0$.

– $E > E_{eq}$: oxydation à la vitesse $v_{ox} = \frac{i_a}{nF}$ avec $i_a > 0$, l'électrode est une anode.

– $E < E_{eq}$: réduction à la vitesse $v_{red} = \frac{|i_c|}{nF}$ avec $i_c < 0$, l'électrode est une cathode.

E représente le potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'ESH, la mesure expérimentale se faisant par rapport à l'ECS.

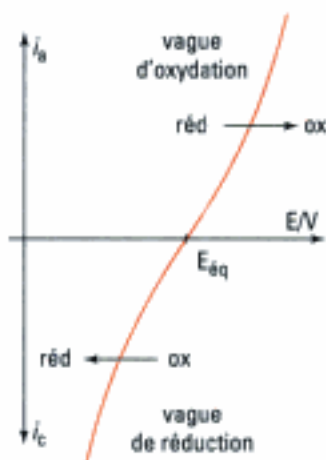


Fig. 4 – Courbes $i = f(E)$ pour un système rapide.

1. $E_{a, \text{eq}}$ est le potentiel à courant nul lorsque la solution ne contient que le réducteur.

2. $E_{c, \text{eq}}$ est le potentiel à courant nul lorsque la solution ne contient que l'oxydant.

3. À l'équilibre $i = 0$, d'où $i_a = |i_c|$.

4. Exemples de systèmes lents :

$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$, H^+/H_2 .

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, quelle que soit la nature de l'électrode.

La vague d'oxydation correspond aux valeurs de i_a positives alors que la vague de réduction correspond aux valeurs négatives de i_c .

On peut considérer en fait la courbe $i = f(E)$ (fig. 4) comme la somme des intensités dues à deux phénomènes opposés (fig. 5) :

$\text{ox} \rightarrow \text{réd} (i_a = f(E))$ et $\text{réd} \rightarrow \text{ox} (i_c = f(E))$.

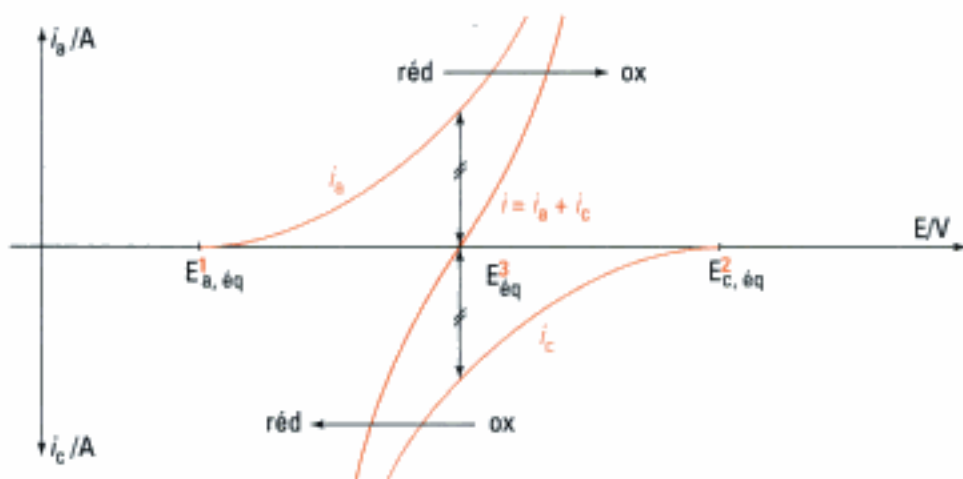


Fig. 5 – Mise en évidence de la courbe $i_a = f(E)$ et de la courbe $i_c = f(E)$.

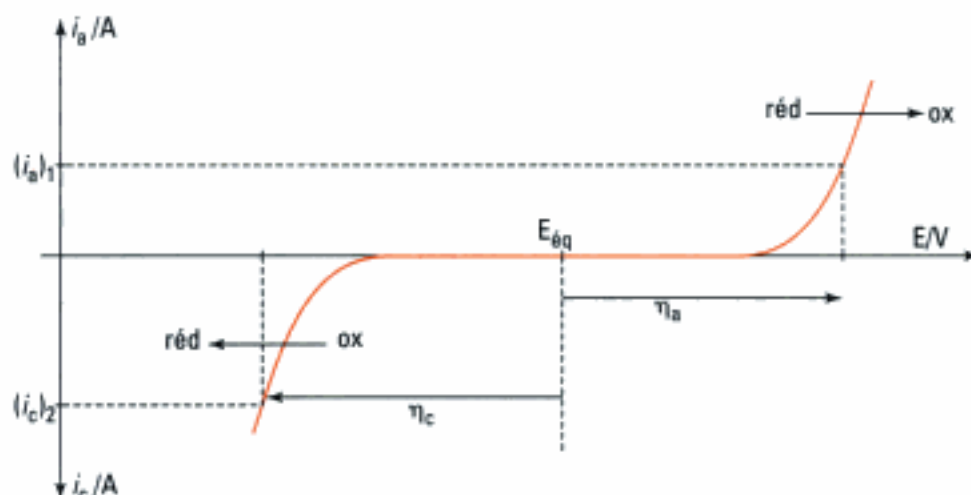
En partant d'une solution ne contenant que ox (ou que réd), on peut, en augmentant E (ou en diminuant E), obtenir l'intensité du courant anodique (ou cathodique) en fonction de E .

• Système lent⁴

Les zones de potentiel où se produisent les réactions d'oxydation et de réduction sont disjointes (fig. 6).

Placée dans la solution aqueuse du couple oxydant/réducteur, l'électrode de platine (électrode de travail) prend le potentiel E_{eq} prévu par la relation de Nernst.

Mais pour qu'un courant anodique $(i_a)_1$ circule, il faut appliquer une surtension importante η_a , pour que la réaction $\text{réd} \rightarrow \text{ox}$ se fasse à une vitesse appréciable. De même, pour observer $(i_c)_2$, il faudra appliquer à l'électrode de platine (électrode de travail) une surtension cathodique η_c .



5. η_a : surtension anodique ($\eta_a > 0$) ;

η_c : surtension cathodique ($\eta_c < 0$) .

Fig. 6 – Courbes de polarisation dans le cas d'un système lent⁵.

Définition 2

Un système électrochimique est dit **lent** s'il est nécessaire d'appliquer une importante surtension positive η_a (négative η_c) par rapport à E_{eq} pour obtenir une demi-réaction d'oxydation (de réduction).

Dans le cas des systèmes lents, il n'existe pas de zone de potentiel où les deux réactions électrochimiques opposées $ox + ne^- = red$ peuvent se produire simultanément.

A.4.2 – La vitesse de la réaction est limitée par la diffusion : courant de diffusion

Si la réaction électrochimique est instantanée au contact de l'électrode, le transport de matière vers l'électrode (ou à partir de l'électrode) peut s'effectuer à vitesse finie (conséquence de la diffusion) et il s'établit un courant **limité par la diffusion**, on parle de **courant de diffusion**.

Lorsque sur l'électrode de travail se produit une oxydation, le courant de diffusion limite est noté i_{ox} , il est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur k_{red} dans la solution et au gradient de concentration du réducteur entre la solution et l'électrode ($[red]_{sol} - [red]_{el}$) :

$$i_{ox} = k_{red}([red]_{sol} - [red]_{el}) .$$

De même, pour le courant limite de réduction :

$$i_{red} = k_{ox}([ox]_{sol} - [ox]_{el}) .$$

On peut admettre que, au niveau de l'électrode, les concentrations en oxydant $[ox]$ ou en réducteur $[red]_{el}$ après réaction sont nulles. D'où :

Propriété 2

Courants de diffusion :

- limitant l'oxydation : $i_{ox} \approx k_{red}[red]_{sol}$;
- limitant la réduction : $i_{red} \approx k_{ox}[ox]_{sol}$.

Quelle que soit la surtension η_a ou η_c appliquée, le courant de diffusion ne dépasse pas i_{ox} ou i_{red} (fig. 7a et 7b).

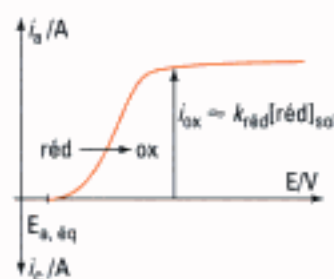


Fig. 7a – Courants limites de diffusion en présence du réducteur seul.

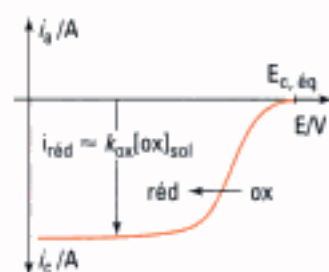


Fig. 7b – Courants limites de diffusion en présence de l'oxydant seul.

A.4.3 – Équation de la courbe $j = f(E)$

Dans le cas d'un système rapide, l'équation d'une courbe densité de courant-potential peut être mise sous la forme :

$$j = \frac{[red]e^{\frac{(1-\alpha)n\mathcal{F}}{RT}(E-E^0)} - [ox]e^{\frac{\alpha n\mathcal{F}}{RT}(E-E^0)}}{e^{\frac{(1-\alpha)n\mathcal{F}}{RT}(E-E^0)} + e^{\frac{\alpha n\mathcal{F}}{RT}(E-E^0)}} \cdot \frac{k_{red}}{k_{ox}}$$

E est le potentiel d'électrode traversée par la densité de courant algébrique j ; E^0 est le potentiel standard du couple ox/réd qui échange n électrons ; α est un coefficient dit de transfert ; k_{ox} et $k_{\text{réd}}$ sont les coefficients de diffusion respectivement de l'oxydant et du réducteur ; $[\text{ox}]$ et $[\text{réd}]$ sont les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur dans la solution.

A.5. Courbes expérimentales

1. Potentiel de l'ECS par rapport à l'ESH en fonction de la température :

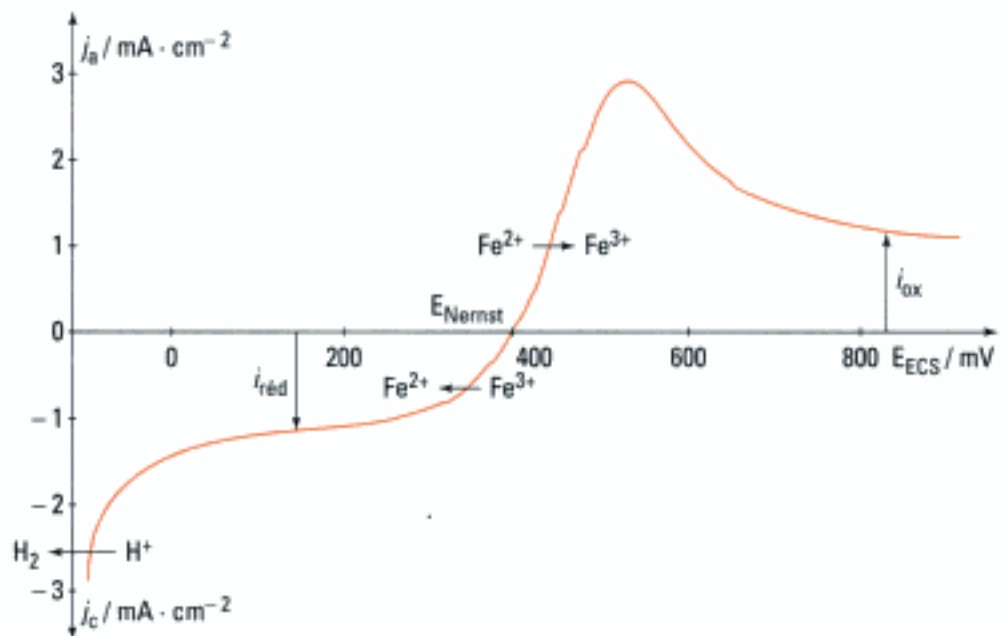
T/°C	E_{ECS}/V
15	0,2511
20	0,2479
25	0,2444
30	0,2411

Il est possible de tracer facilement les courbes de polarisation ou courbes intensité-potentiel avec un potentiostat muni du logiciel *Voltamaster*.

Les électrodes utilisées varient selon les courbes à tracer, mais on utilise couramment une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence¹, une électrode de travail en platine et une contre-électrode en platine.

A.5.1 – Système rapide $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

La figure 8 présente la courbe intensité-potentiel du couple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ réalisée dans les conditions suivantes : $[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})] = [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans de l'acide sulfurique molaire ; pas d'agitation de la solution.



2. Le potentiel indiqué correspond à celui de l'électrode de travail mesuré par rapport à celui de l'ECS. À 25 °C : $E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}} = E$; d'où : $E_{\text{Pt}} = E + 0,244$ (en V).

Fig. 8 – Courbe $j = f(E)$ du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ en milieu sulfurique.

• La courbe $j = f(E)$ coupe l'axe des abscisses ($j = 0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) pour un potentiel correspondant au potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique molaire :

$$E_{\text{Nernst}} = 0,400 + 0,244 = 0,644 \text{ V} = E^0(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})).$$

• Le courant limite $i_{\text{ox}} = k_{\text{réd}}[\text{réd}]$ est dans ce cas $i_{\text{ox}} = k_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe}^{2+}]$; de même $i_{\text{réd}} = k_{\text{Fe}^{3+}}[\text{Fe}^{3+}]$.

A.5.2 – Proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive en solution

La figure 9 présente un faisceau de courbes intensité-potentiel réalisées dans les conditions suivantes : 100 mL d'une solution molaire de nitrate de potassium dans laquelle on fait des ajouts successifs d'une solution décimolaire en ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et en ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Courbe ① : + 1 mL de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$;
 courbe ② : 1 mL de plus,
 etc ;
 La solution est agitée.

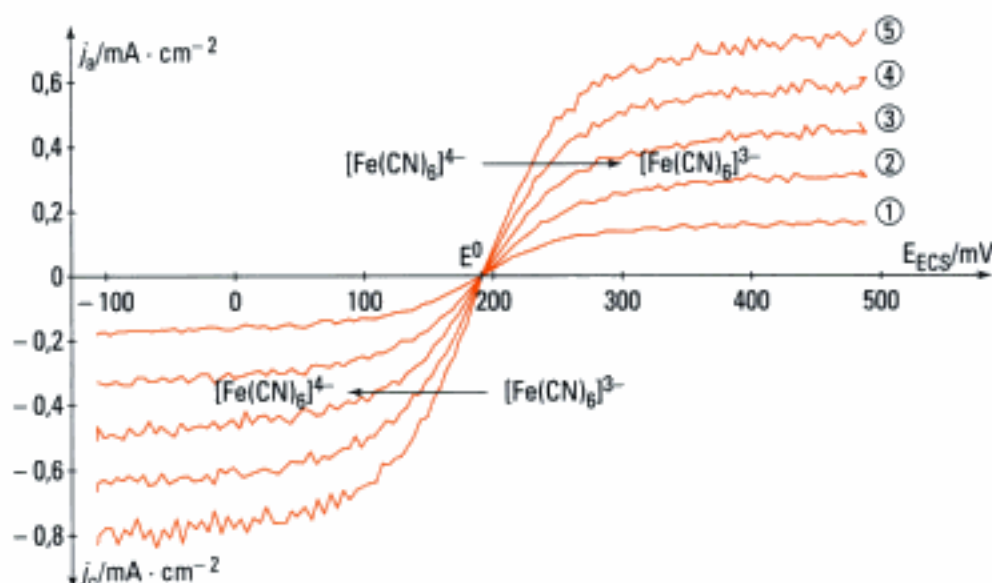


Fig. 9 – Courbes $j = f(E)$ du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$ en milieu nitrate de potassium molaire.

- Les concentrations en ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ passent ainsi de $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (courbe ①) à $4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (courbe ⑤).

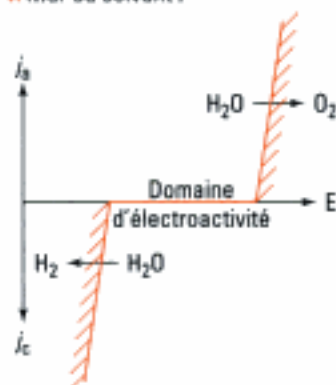
Le courant limite d'oxydation, proportionnel à la concentration en ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, et le courant limite de réduction, proportionnel à la concentration en ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, sont en accord avec les concentrations des ions dans la solution :

$$i_{\text{ox}}(5) \approx 5 \times i_{\text{ox}}(1) ; i_{\text{red}}(5) \approx 5 \times i_{\text{red}}(1).$$

- Pour $i = 0$, toutes les courbes passent par $E^0 = 0,190 + 0,244 = 0,434 \text{ V}$:
 $E^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})) = 0,434 \text{ V}$ dans KNO_3 molaire.

B. Présence de plusieurs corps électrolysables en solution

1. Mur du solvant :



B.1. Domaine d'électroactivité du solvant

L'eau peut être oxydée en dioxygène et réduite en dihydrogène.

Les deux vagues correspondantes : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ constituent ce que l'on appelle le « mur du solvant »¹.

Aucune espèce ne peut être oxydée, quelle que soit l'intensité appliquée, à un potentiel supérieur à celui de l'eau pour la même intensité.

Aucune espèce ne peut être réduite, quelle que soit l'intensité appliquée, à un potentiel inférieur à celui de l'eau pour la même intensité.

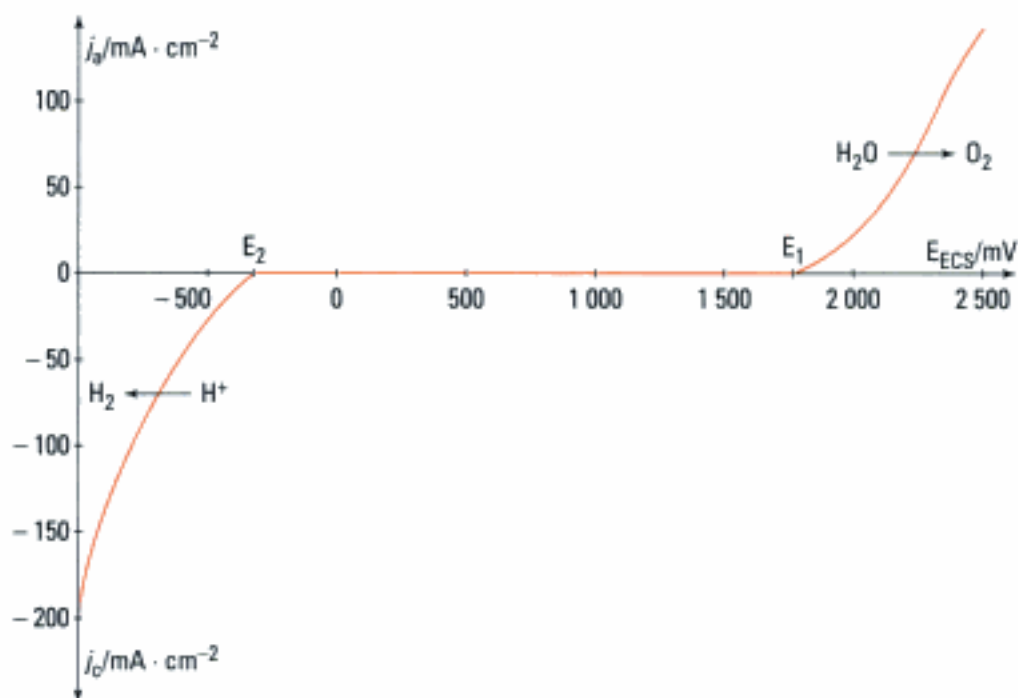


Fig. 10 – Courbes $j = f(E)$ correspondant à l'oxydation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) et à la réduction de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$) en milieu sulfurique molaire.

1. • Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$$E_{\text{Nernst}} = 1,23 \text{ V à pH} = 0.$$

• Couple H^+/H_2 :

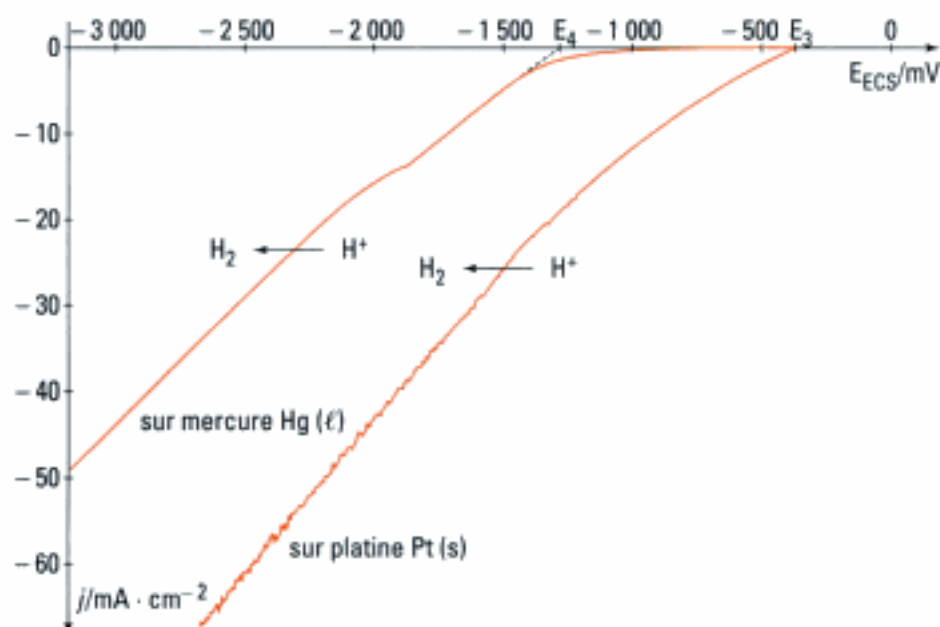
$$E_{\text{Nernst}} = 0,0 \text{ V à pH} = 0.$$

• $E_1 = 1,750 + 0,244 = 1,994 \text{ V} \approx 2 \text{ V}$. Il existe donc une surtension anodique voisine de $(2 - 1,23) \approx 0,8 \text{ V}$ ² pour le dégagement du dioxygène sur une électrode en platine.

• $E_2 = -0,3 + 0,244 = -0,056 \text{ V} \approx -0,06 \text{ V}$. Il existe donc une faible surtension cathodique¹ voisine de $-0,06 \text{ V}$ pour le dégagement du dihydrogène sur une électrode en platine.

B.2. Influence de la nature de l'électrode

La figure 11 propose les courbes de réduction de l'eau en milieu sulfurique molaire sur une électrode de platine et sur une électrode en mercure liquide.



2. L'augmentation du domaine d'électroactivité du solvant H_2O par utilisation d'une électrode en mercure est utilisée en polarographie.

Fig. 11 – Courbes $j = f(E)$ pour la réduction $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ sur Pt(s) et Hg(l) ².

- $E_3 = -0,360 \text{ V} + 0,244 = -0,116 \text{ V} \approx -0,12 \text{ V}.$

D'où, sur platine : $\eta_c = -0,12 \text{ V}.$

- $E_4 = -1,300 + 0,244 = -1,056 \text{ V} \approx -1,06 \text{ V}.$

D'où, sur mercure : $\eta_c \approx -1,06 \text{ V}.$

B.3. Vagues successives

Elles sont obtenues lorsque plusieurs espèces électroactives sont présentes dans la solution.

La figure 12 présente les courbes $j = f(E)$ obtenues en présence d'une solution aqueuse contenant les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

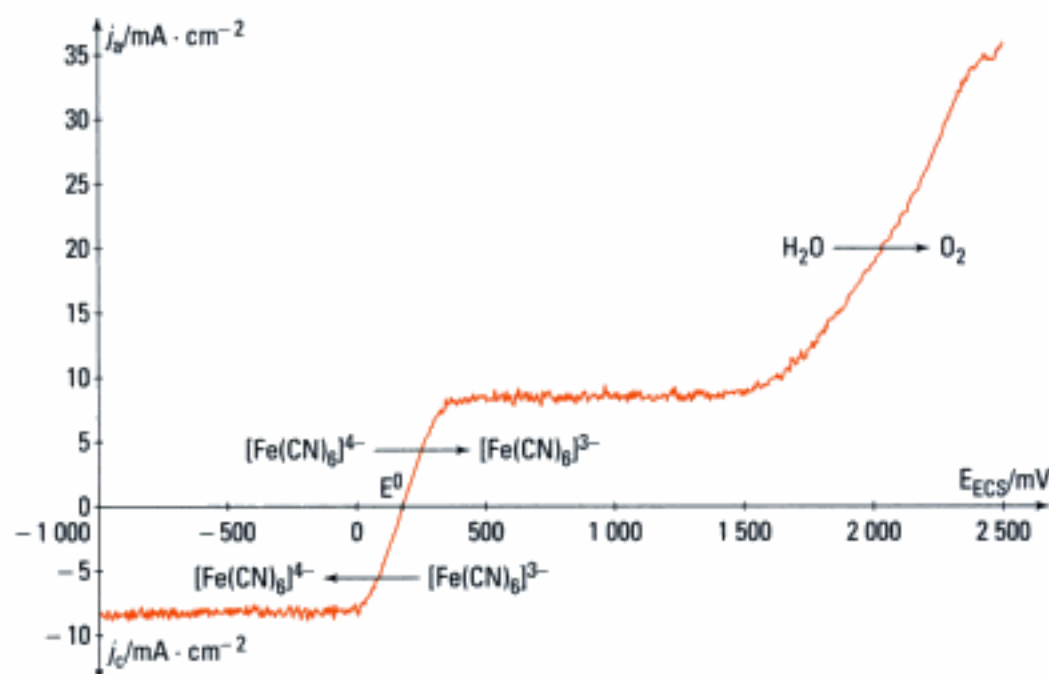


Fig. 12 – Courbes $j = f(E)$ successives.

On observe en allant vers des potentiels de plus en plus élevés :

- la réduction : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$;
- l'oxydation : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$;
- l'oxydation du solvant $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$.

L'essentiel

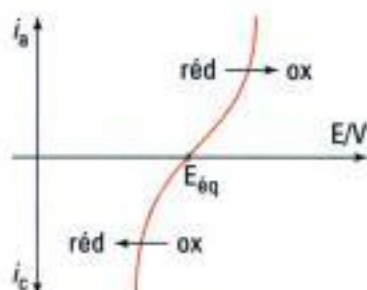
- Une courbe de polarisation ou courbe intensité-potentiel relie l'intensité i du courant d'électrolyse au potentiel E de l'électrode. Cette intensité est liée à la vitesse v de la réaction $\text{ox} + ne^- = \text{réd}$:

$$i = n \mathcal{F} v$$

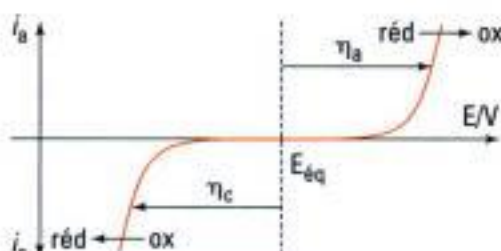
}

i en ampère (A)
 n nombre d'électrons échangés
 \mathcal{F} constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 v vitesse de la réaction ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

- Un montage à trois électrodes permet de tracer les courbes $i = f(E)$.
- Courbes obtenues dans le cas où **le transfert de charge est limitant** :



Système rapide

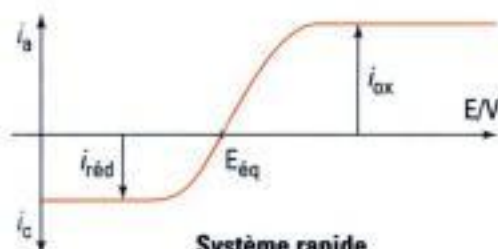


Système lent

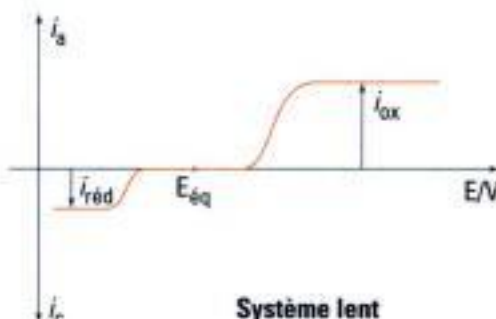
E_{eq} : potentiel de Nernst pour le couple $\text{ox}/\text{réd}$ à $i = 0$.

η_a, η_c : **surtensions anodique et cathodique.**

- Courbes obtenues dans le cas où **le transfert de matière est limitant** (courants de diffusion) :



Système rapide



Système lent

Que le système électrochimique soit rapide ou lent le courant de diffusion $i_{\text{ox}} \approx k_{\text{réd}}[\text{réd}]_{\text{sol}}$ limite l'oxydation et le courant de diffusion $i_{\text{réd}} \approx k_{\text{ox}}[\text{ox}]_{\text{sol}}$ limite la réduction.

Partie 3

Élaboration et protection des métaux

Plan de la partie 3

Chapitre 6 : Diagrammes d'Ellingham : pyrométallurgie	167
Chapitre 7 : Hydrométallurgie	201
Chapitre 8 : Phénomènes de corrosion	237

Diagrammes d'Ellingham : pyrométallurgie

Introduction

Nous allons utiliser nos connaissances sur les équilibres chimiques et sur leurs évolutions pour envisager l'étude de la réduction de différents oxydes à hautes températures dans le but de préparer le métal correspondant. Cette technique d'élaboration des métaux est appelée la **pyrométallurgie**.

Les résultats théoriques de ces réductions peuvent être obtenus grâce à la construction et à l'étude des diagrammes d'Ellingham qui comportent en ordonnées l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde et en abscisse la température : $\Delta_r G^0(T) = f(T)$.

Plan du chapitre 6

A. Les minerais	168
1. Nature des minerais	168
2. Extraction du métal brut	168
B. Diagrammes d'Ellingham	169
1. Définition	169
2. Tracé du diagramme	169
3. Les domaines d'existence du métal et de son oxyde	172
4. L'équilibre de Boudouard	173
5. Prévisions des réactions de pyrométallurgie	174
C. Pyrométallurgie	175
1. Élaboration du zinc	175
2. Élaboration de la fonte	177
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	179
Énoncés des exercices	182
Indications	186
Solutions des exercices	187

A. Les minerais

À part quelques métaux, que l'on trouve à l'état **natif** dans la nature, comme l'or, le platine, l'argent et le cuivre, les autres se trouvent combinés dans des **minerais**, combinaisons chimiques complexes, mélangés avec des roches stériles constituant la **gangue**.

A.1. Nature des minerais

Compte tenu de l'abondance naturelle des éléments oxygène et silicium, les combinaisons des métaux avec des anions seront essentiellement¹ :

- * des **oxydes** : magnétite Fe_3O_4 , hématite Fe_2O_3 , anatase et rutile TiO_2 , bunsenite NiO , cassitérite SnO_2 , alumine Al_2O_3 ...

- * des **carbonates** : aragonite et calcite CaCO_3 , cérusite PbCO_3 , rhodocrosite MnCO_3 , smithsonite ZnCO_3 ...

- * des **sulfures** : würtzite et blende ZnS , stibine Sb_2S_3 , pyrite FeS_2 , cinabre HgS , covellite CuS , bismuthinite Bi_2S_3 ...

- * des **silicates** : de fer, de calcium, d'aluminium...

- * des **halogénures** : sel gemme NaCl , sylbite KCl , miersite AgI ...

A.2. Extraction du métal brut

L'élément métallique étant le plus souvent engagé dans un minerai sous la forme d'un cation, il est nécessaire d'opérer une réaction de réduction. Cette réduction peut être chimique et s'effectuer en présence d'un réducteur solide ou gazeux à haute température : on parle alors de **pyrométallurgie**. On peut aussi opérer par voie électrochimique, essentiellement par électrolyse des solutions aqueuses concentrées contenant le cation hydraté : il s'agit alors d'**hydrométallurgie** (cf. chapitre 7). Citons enfin des électrolyses en milieu fondu, permettant d'obtenir, par exemple, de l'aluminium liquide vers 950°C .

A.2.1. – Pyrométallurgie des métaux nobles

Dans le cas du cuivre, on chauffe simplement le cuivre contenu dans sa gangue, relativement fusible, $T_{\text{fus}}^*(\text{Cu}, s) = 1\,083^\circ\text{C}$; le cuivre liquide se sépare de la gangue restant à l'état solide.

A.2.2 – Pyrométallurgie des oxydes et des carbonates

La décomposition thermique des carbonates conduit aux oxydes. La récupération du métal correspondant est possible par réduction de l'oxyde par le carbone à haute température.

Le carbone est un réducteur de choix, il est peu coûteux, ses oxydes sont gazeux² (CO , CO_2) ; $\text{CO}(\text{g})$ est aussi un bon réducteur.

Selon la température à laquelle l'opération est effectuée, le métal est récupéré :

- à l'état solide : il faut alors traiter un oxyde très pur (c'est le cas du nickel) ;
- à l'état liquide : il peut alors dissoudre un certain nombre d'impuretés qu'il faudra ultérieurement éliminer (c'est le cas dans la métallurgie du fer, du plomb, de l'étain) ;
- à l'état gazeux : il suffit alors de le condenser pour obtenir un produit pur (c'est le cas du zinc).

A.2.3 – Pyrométallurgie des sulfures

Un traitement oxydant les transforme en oxyde dont la réduction par une méthode appropriée fournit le métal ; c'est le cas du plomb et du zinc.

1. Il existe de nombreux autres minerais, comme les sulfates, les hydroxo-halogénures, ...

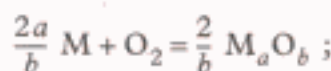
2. Introduit avec le minerai solide, le carbone est oxydé à haute température en $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}(\text{g})$. Présent en excès dans le haut fourneau, il donne lieu à l'équilibre dit « de Boudouard » : $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ que nous étudierons plus particulièrement dans le paragraphe B.4.

B. Diagrammes d'Ellingham

B.1. Définition

Définition 1

Les **diagrammes d'Ellingham** représentent les enthalpies libres standard $\Delta_r G^0$ de formation d'un oxyde, à partir d'un métal ou d'un oxyde inférieur dont l'équation bilan est ramenée à la consommation d'une mole de dioxygène¹ (le nombre stœchiométrique du dioxygène est toujours $\nu_{O_2} = -1$), en fonction de la température T :



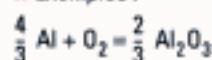
$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

avec² : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT ;$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT ;$$

$$\Delta_r C_p^0(T) = \frac{2}{b} C_p^0(M_a O_b) - C_p^0(O_2) - \frac{2a}{b} C_p^0(M) .$$

1. Exemples :



2. Ces relations sont valables en l'absence de changement d'état physique du métal ou de l'oxyde.

$\Delta_r G^0$ en $J \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r H^0$ en $J \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r S^0$ en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r C_p^0$ en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Approximation d'Ellingham : on ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. Cela revient à poser $\Delta_r C_p^0(T) = 0$, d'où :

$$\Delta_r H^0(T) \approx \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0 = \text{constante} ;$$

$$\Delta_r S^0(T) \approx \Delta_r S^0(298 \text{ K}) = \Delta_r S^0 = \text{constante} .$$

On a alors : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 .$

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont calculables à partir des valeurs tabulées à 298 K :

$$\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0 \text{ et } \Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0 .$$

B.2. Tracé du diagramme

Propriété 1

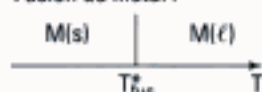
Suite à l'approximation d'Ellingham, la fonction enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de la température d'ordonnée à l'origine $\Delta_r H^0$ et de pente $-\Delta_r S^0$.

3.

$$\Delta_r S^0(O_{2,g}) = 205 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} .$$

4. Fusion du métal :

Fusion du métal :



5. L'intégration de ces enthalpies et entropies de changement d'état dans le calcul de $\Delta_r G^0(T)$ entraîne des **ruptures de pente** dans le diagramme.

Remarque : $\Delta_r S^0 = \frac{2}{b} S^0(M_a O_b) - S^0(O_{2,g}) - \frac{2a}{b} S^0(M) ;$

les entropies molaires standard des solides M et $M_a O_b$ étant négligeables devant $S^0(O_{2,g})$ ³, $\Delta_r S^0$ est souvent négative : la plupart des droites $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ ont donc des **pentés croissantes**.

B.2.1 – Continuité des droites lors des changements d'état du métal ou de l'oxyde

Lorsque la température augmente, le métal ou l'oxyde peuvent changer d'état d'agrégation : fusion⁴ puis ébullition correspondant aux passages successifs à l'état liquide et à l'état gazeux ; on prend alors en compte, dans le calcul de $\Delta_r G^0(T)$, les enthalpies et les entropies de changement d'état⁵.

1. Dans le cas de la fusion du métal :

• $T < T_{\text{fus}}^*(M)$

$$\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = \frac{2}{b} \Delta_f H^0(M_a O_b) \\ \Delta_r S_1^0 \end{cases}$$

• $T > T_{\text{fus}}^*(M)$

$$\Delta_r H_2^0 = \frac{2}{b} \Delta_f H^0(M_a O_b) - \frac{2a}{b} \Delta_{\text{fus}} H^0(M, s)$$

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - \frac{2a}{b} \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{T_{\text{fus}}^*}$$

• À $T = T_{\text{fus}}^*(M)$ pour l'équilibre :

$$M(s) = M(l),$$

$$\Delta G = \Delta G(T_{\text{fus}}^*) = 0,$$

$$\text{soit : } \Delta_{\text{fus}} H^0 = T_{\text{fus}}^* \Delta_{\text{fus}} S^0,$$

$$\text{D'où : } \Delta_{\text{fus}} S^0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{T_{\text{fus}}^*},$$

relation valable pour le métal et pour l'oxyde.

2. L'enthalpie étant une fonction d'état : $\Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_2^0$.

$$\text{De même : } \Delta_r S_1^0 + \Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_2^0.$$

3. Les changements d'état correspondent à une discontinuité de la pente.

Fusion

- de l'élément : F

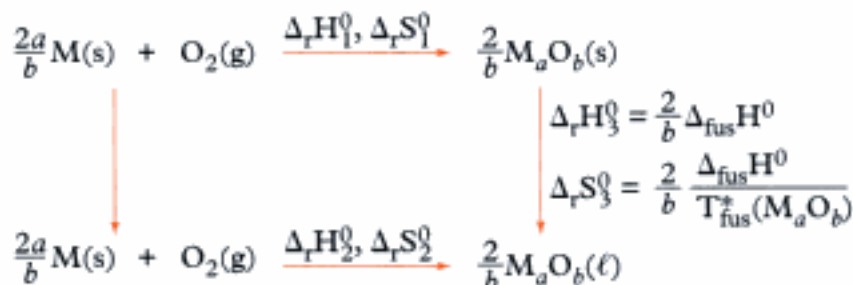
- de l'oxyde : [F]

Ébullition

- de l'élément : E

- de l'oxyde : [E]

Le plus simple est d'utiliser un cycle enthalpique¹ : cas de la fusion de l'oxyde :



$$\text{D'où}^2 : \Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 + \frac{2}{b} \Delta_{\text{fus}} H^0(M_a O_b, s);$$

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 + \frac{2}{b} \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(M_a O_b, s)}{T_{\text{fus}}^*(M_a O_b, s)}.$$

À $T = T_{\text{fus}}^*$, on vérifie bien la relation $\Delta_r G_1^0(T_{\text{fus}}^*) = \Delta_r G_2^0(T_{\text{fus}}^*)$.

B.2.2 – Les droites d'Ellingham³

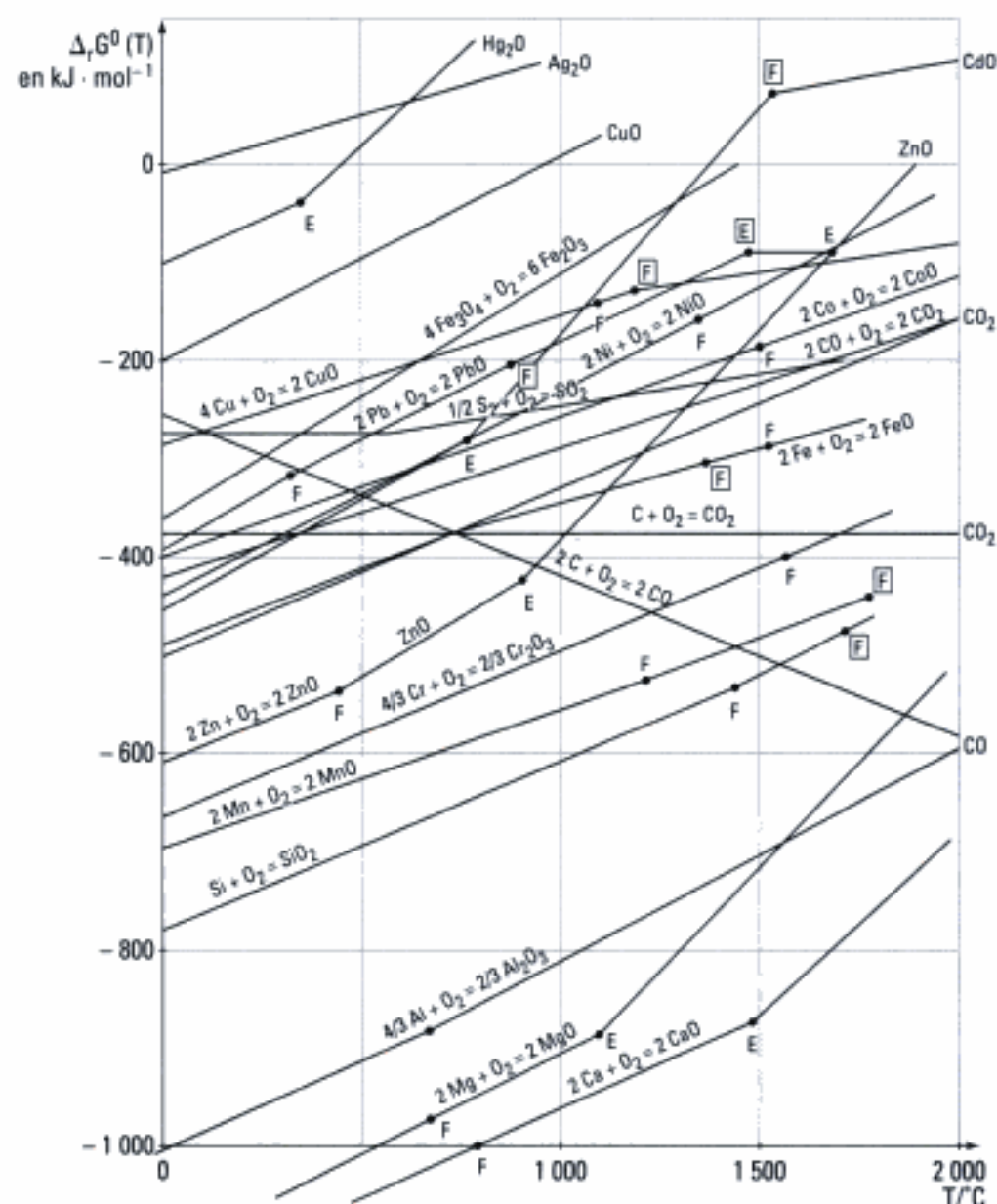


Fig. 1 – Diagramme d'Ellingham relatif à quelques couples élément/oxyde et sous-oxyde/oxyde.

Un diagramme d'Ellingham est une suite de segments de droite dont les ruptures de pente correspondent aux changements d'état physique de M et de M_aO_b (fusion et vaporisation).

Application 1 Le couple Zn/ZnO

a) Déterminer les expressions de $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ pour le couple Zn/ZnO dans l'approximation d'Ellingham.

On considérera l'intervalle de température $300 \text{ K} < T < 1\,300 \text{ K}$.

b) Tracer le diagramme correspondant.

Données :

Composés	$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn(s)	0	41,63
ZnO(s)	-350,46	43,65
O ₂ (g)	0	205

$T_{\text{fus}}^*(\text{Zn}, s) = 693 \text{ K}$; $\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn}, s) = 6,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$T_{\text{éb}}^*(\text{Zn}, \ell) = 1\,180 \text{ K}$; $\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Zn}, \ell) = 130,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

a) Définition des différents domaines d'étude :



① : $300 \text{ K} < T < 693 \text{ K}$.



$$\Delta_r H_1^0 = 2 \times (-350,46) - 0 - 2 \times 0 = -700,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S_1^0 = 2 \times 43,65 - 205 - 2 \times 41,63 = -200,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G_1^0 = -700,92 + 0,2001T \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

② : $693 \text{ K} < T < 1\,180 \text{ K}$.



$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - 2\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn}, s) = -700,92 - 2 \times 6,52 = -713,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - 2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn}, s)}{T_{\text{fus}}^*(\text{Zn}, s)} = -200,1 - 2 \times \frac{6\,520}{693} = -219,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G_2^0 = -713,96 + 0,2198T \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

③ : $1\,180 \text{ K} < T < 1\,300 \text{ K}$.

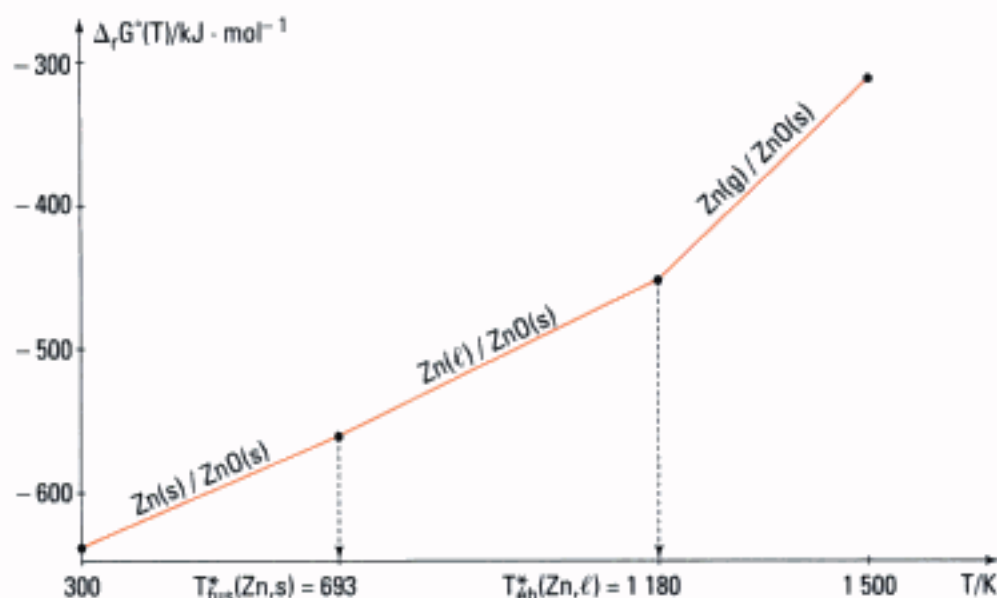


$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - 2\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Zn}, \ell) = -713,96 - 2 \times 130,4 = -974,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_2^0 - 2 \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Zn}, \ell)}{T_{\text{éb}}^*(\text{Zn}, \ell)} = -219,8 - 2 \times \frac{130\,400}{1\,180} = -440,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G_3^0 = -974,76 + 0,4408T \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

...



B.3. Les domaines d'existence du métal et de son oxyde

Envisageons l'équilibre $M + O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} MO_2$ entre un métal, le dioxygène et l'oxyde métallique.

M et MO_2 sont des phases condensées, *a priori*, non-miscibles.

La constante d'équilibre $K^0(T)$ a comme expression :

$$K^0(T) = \frac{a_{MO_2}}{a_M a_{O_2}} ; \text{ or } a_{MO_2} = a_M = 1 \text{ et } a_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p^0},$$

d'où :

Propriété 3

La constante de l'équilibre $M + O_2 = MO_2$ est :

$$K^0(T) = \frac{p^0}{p_{O_2}} = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT} \right)$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G^0(T) = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right).$$

Donc à une valeur de $\Delta_r G^0(T)$ correspond une **pression d'équilibre** du dioxygène¹ en présence de M et de MO_2 . Cette pression est appelée **pression de corrosion**.

1. Exemple :

Pour le couple Zn/ZnO à 500 K :

$$\Delta_r G^0(500K) = -600.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit $(p_{O_2})_{\text{eq}} = 10^{-63} \text{ bar}$.

Variance du système à l'équilibre : 3 espèces liées par une réaction chimique, sans contrainte particulière, formant trois phases, d'où :

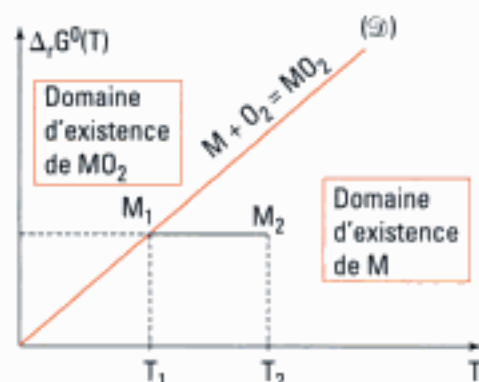
$$\nu = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1.$$

Le système est monovariant : le choix d'un paramètre intensif d'équilibre fixe les autres paramètres ; effectivement, le choix de la température fixe la pression du dioxygène à l'équilibre.

De plus, la **modification de ce paramètre**, les autres restant fixes, entraîne une **rupture d'équilibre**.

Considérons le système (M, MO_2, O_2) en équilibre à la température T_1 (point M_1).
Portons ce système à la température T_2 (point M_2) :

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T} dT.$$



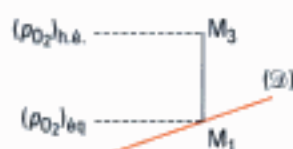
Pour toutes ces réactions d'oxydation, l'enthalpie standard de réaction est fortement négative, donc si $dT > 0$, on a $d\mathcal{A} < 0$, la réaction évolue dans le sens 2 ; comme il s'agit en fait d'une rupture d'équilibre, le système au point M_2 est constitué du métal M et de dioxygène, l'oxyde MO_2 a disparu¹.

1. Retrouvons les domaines d'existence du métal et de l'oxyde au moyen de p_{O_2} .

L'échelle en $\Delta_r G^0(T)$ est en fait une échelle en p_{O_2} . Plus $\Delta_r G^0(T)$ est grand et plus p_{O_2} est élevée. Par définition :

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q} \right) = RT \ln \left(\frac{(p_{O_2})_{h.e.}}{(p_{O_2})_{eq}} \right)$$

À T fixée choisissons un point M_3 :



$$\frac{(p_{O_2})_{h.e.}}{(p_{O_2})_{eq}} > 1 \Rightarrow \mathcal{A} > 0 : \text{il y a}$$

rupture d'équilibre avec disparition du métal.

Le point M_3 appartient au domaine d'existence de l'oxyde.

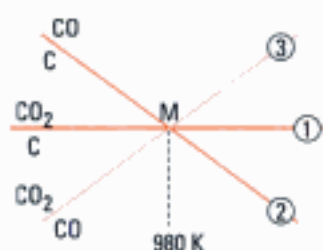


Fig. 2 – Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.



Fig. 3 – Diagramme plus réaliste du carbone et de ses oxydes.

Propriété 4

En dessous de la droite d'Ellingham relative au couple M/MO_2 , c'est le domaine d'existence du métal M .

En conséquence, au-dessus de la droite d'Ellingham, c'est le domaine d'existence de l'oxyde MO_2 .

Dans chaque cas, on trouve l'un des composés seul en présence de dioxygène à une **pression différente de sa pression d'équilibre** à la température T considérée.

B.4. L'équilibre de Boudouard

L'un des réducteurs les plus utilisés en pyrometallurgie est le carbone C .

Sous l'action de l'oxygène, il y a formation de deux oxydes $CO_2(g)$ et $CO(g)$:



On peut aussi envisager l'équilibre entre CO et CO_2 :



Ces 3 équations de droite ont un point commun, car elles ne sont pas indépendantes :

$$T_M = 980 \text{ K (fig. 2).}$$

On peut simplifier ce diagramme.

Pour $T < 980 \text{ K}$, CO n'est pas stable vis-à-vis de sa dismutation, d'où la suppression de (2) et (3) pour $T < 980 \text{ K}$.

Pour $T > 980 \text{ K}$, CO est stable et son domaine de prédominance (il s'agit d'un gaz) est limité par les frontières (2) et (3).

D'où le diagramme simplifié, figure 3.

Propriété 5

En présence de carbone en excès, les oxydes donnent lieu à l'équilibre de Boudouard :



$$\Delta_r G_4^0(T) = 172,4 - 0,176T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

C'est cet équilibre qui régit la composition gazeuse en contact avec le minéral à réduire.

$\Delta_r H_4^0(T) > 0$: déplacement dans le sens 1 en cas d'augmentation de température.

Nous avons représenté sur la **figure 4** la fraction molaire en CO(g) pour $700 \text{ K} < T < 1\,500 \text{ K}$ avec $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ bar}$.

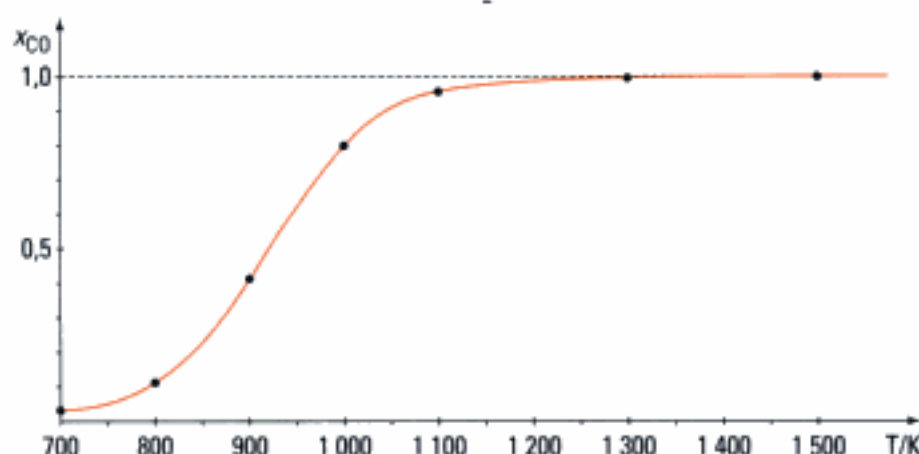


Fig. 4 – CO est l'oxyde de carbone stable à haute température en présence de C(s).

B.5. Prévisions des réactions de pyrométallurgie

La réduction de nombreux minerais se fait industriellement grâce au **carbone**, réducteur universel abondant à l'état naturel, peu coûteux et possédant des propriétés thermodynamiques intéressantes. Cependant, l'une des limites d'utilisation du carbone réside dans le fait qu'il est capable de former des carbures métalliques réfractaires, eux-mêmes difficilement réductibles.

On utilise comme gaz réducteur le **monoxyde de carbone** provenant de l'équilibre de Boudouard : $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} = 2 \text{CO(g)}$, et le **dihydrogène** $\text{H}_2\text{(g)}$.

Lorsque ces réducteurs sont impuissants à réduire certains oxydes, on utilise la **métallothermie**. Des métaux sont utilisés comme réducteurs : l'**aluminium**, le **magnésium**, le **calcium** (et même le **carbure de calcium** CaC_2).

Pour prévoir la réaction se produisant entre deux couples X/XO_2 et Z/ZO_2 , on examine leur diagramme d'Ellingham.

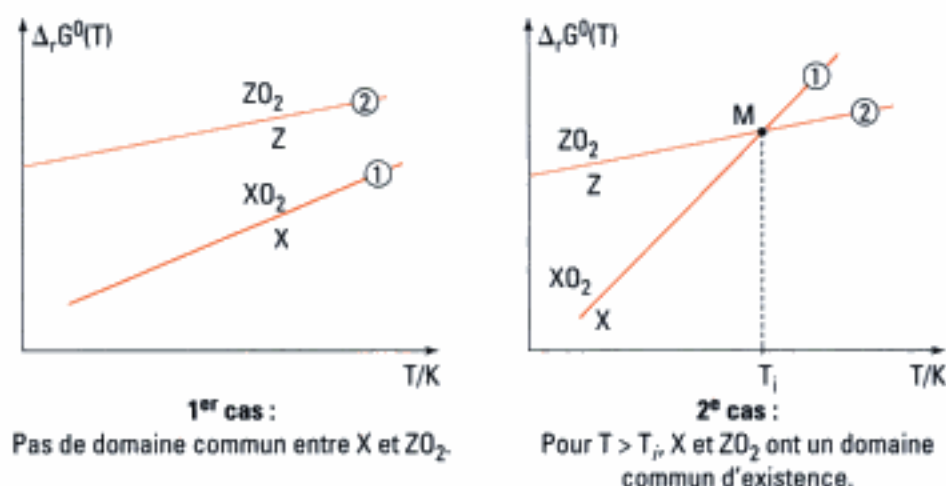


Fig. 5 – Droites d'Ellingham des couples X/XO_2 et Z/ZO_2 .

- Dans le premier cas, quelle que soit la température, $\Delta_r G_1^0(T)$ est inférieur à $\Delta_r G_2^0(T)$. La réaction $X + ZO_2 \rightarrow Z + XO_2$ a une affinité $\mathcal{A}_3(T)$ telle que :

$$(T) = \mathcal{A}_3^0(T) = -[\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] \gg 0.$$

La réaction se produit totalement dans le sens indiqué jusqu'à disparition d'un réactant, X ou ZO_2 . On peut dire que X est plus réducteur que Z.

- Dans le deuxième cas de figure, les droites ① et ② se coupent à une température T_i :

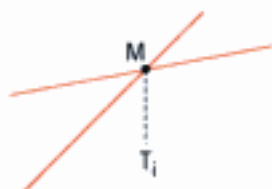
– pour $T < T_i$: $X + ZO_2 \rightarrow Z + XO_2 \Rightarrow X$ plus réducteur que Z ;

– pour $T > T_i$: $Z + XO_2 \rightarrow X + ZO_2 \Rightarrow Z$ plus réducteur que X.

Propriété 6

Dans un diagramme d'Ellingham, si deux espèces ont des domaines d'existence **disjoints**, elles réagissent **totalement** l'une sur l'autre.

1. Que se passe-t-il en $M(T_i)$?



Les quatre phases condensées sont en équilibre sous la même pression d'équilibre en dioxygène.

$$\nu_M = (5 - 2 - 0) + 2 - 5 = 0.$$

Toute modification de température provoque une réaction totale avec consommation du réactif limitant.

2. Les autres minerais sont :

- le carbonate de zinc ou smithsonite $ZnCO_3$;
- le silicate de zinc ou willémitte Zn_2SiO_4 .

C. Pyrométallurgie

La technique de production d'un métal par réduction de ses oxydes à chaud est utilisée depuis l'Antiquité pour produire du fer, de l'acier, de la fonte et du zinc.

C.1. Élaboration du zinc

C.1.1 – Les minerais de zinc

Le principal minerai est le **sulfure de zinc ou blende ZnS** ², sa gangue est siliceuse ou calcaire et renferme souvent du sulfure de plomb ou galène PbS , du sulfure de cadmium CdS et un peu de pyrite FeS_2 .

C.1.2 – Pyrométallurgie du zinc

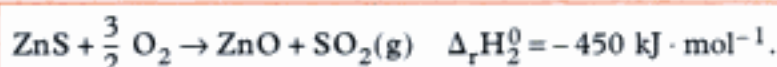
Les minerais de zinc sont calcinés sur place afin de les transformer en oxyde de zinc.

• Grillage de la blende

La blende ZnS est généralement associée aux sulfures des métaux suivants : Pb, Cu, Cd, Ag et Ba. Dans les minerais exploités, les deux sulfures de zinc et de plomb sont en quantités à peu près équivalentes. On commence par enrichir le minerai en ZnS en le séparant d'une part de la gangue, puis par un procédé dit de flottation mettant à profit la faible « mouillabilité » de surface des sulfures, on sépare, ou mieux on enrichit, le minerai en ZnS au détriment de PbS et CdS . On obtient ainsi un concentré de zinc de teneurs moyennes en masse.

Élément	Zn	S	Fe	Cd	Cu	Mg	Pb	Si
w en %	50,4	33	10	0,1	0,37	0,12	2,10	0,9

Le grillage de ce concentré de zinc est assuré par la réaction :

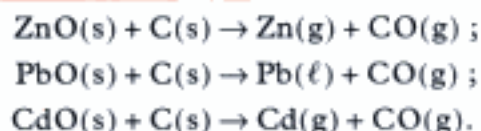


Cette réaction, fortement exothermique entre 800 et 1 000 °C, est auto-entretenue, si bien qu'une fois qu'elle est amorcée, elle se poursuit sans apport extérieur de chaleur.

Les sulfures des autres métaux passent aussi à l'état d'oxydes, ainsi, les oxydes FeO , SiO_2 et CaO forment un laitier fluide qui est éliminé par coulée. Le dioxyde de soufre est récupéré et utilisé ensuite dans la préparation de l'acide sulfurique.

• Réduction de l'oxyde de zinc

Comme le montre le diagramme partiel de la figure 6, le carbone réduit les divers oxydes ZnO , CdO et PbO pour une température voisine de 950°C :



À 950°C , le zinc et le cadmium sont gazeux, le plomb est liquide. Il faut être en présence d'un excès de carbone pour éviter la formation de CO_2 qui risquerait d'oxyder le zinc(g).

• Réalisation industrielle

La pyrométallurgie du zinc est effectuée dans un **haut fourneau** (fig. 7).

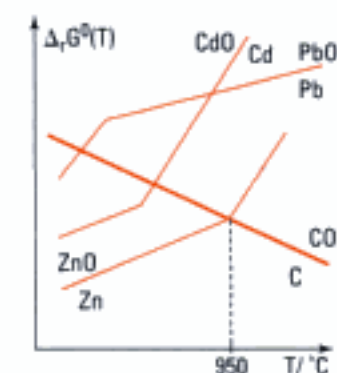


Fig. 6 – Droites d'Ellingham pour les couples C/CO ; Zn/ZnO ; Pb/PbO et Cd/CdO .

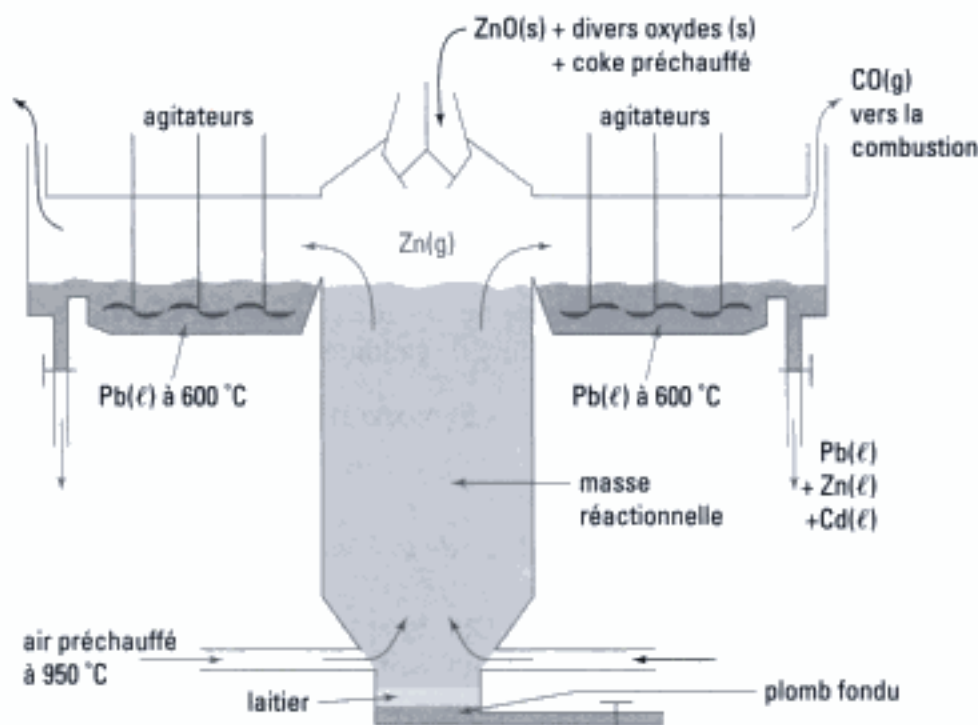


Fig. 7 – Représentation schématique d'un haut fourneau type *Impérial Smelting*.

Ce type de haut fourneau vertical est alimenté à son extrémité supérieure par les divers oxydes provenant du grillage du concentré de zinc et en coke préchauffé, vers 800°C .

De l'air est injecté par des tuyères inférieures, il permet de réaliser les réactions : $\text{C(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, puis : $\text{CO}_2 + \text{C(s)} = 2\text{CO}$, ce qui maintient une atmosphère réductrice dans tout le haut fourneau.

L'extrémité supérieure de la masse réactionnelle est portée aux environs de $1\,000^\circ\text{C}$. CO(g) , Zn(g) et d'autres métaux gazeux s'échappent du gueulard. Le zinc vapeur est condensé par une pluie de plomb liquide à 600°C .

À cette température, le zinc se dissout dans le plomb et le mélange est soutiré en permanence. La température décroît et la solubilité du zinc diminue, le zinc liquide se sépare du plomb par décantation ; vers 400°C , sa solubilité

n'est plus que de 2 % en masse. Le zinc impur est ensuite dirigé vers une double colonne de distillation pour le séparer du cadmium (fig. 8).

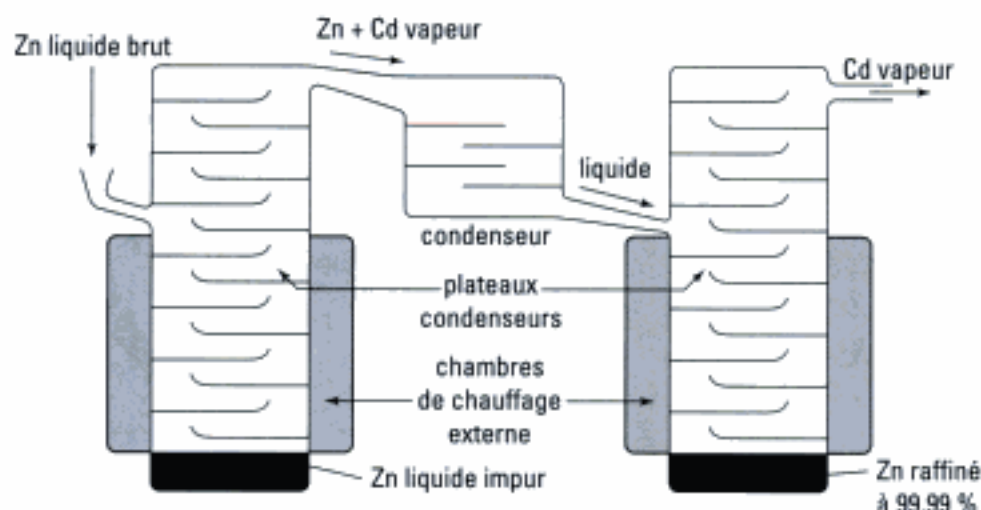


Fig. 8 – Système de deux colonnes de distillation permettant d'obtenir du zinc raffiné et du cadmium.

Les plateaux des colonnes sont en carborundum : il est aisé de séparer le zinc ($T_{\text{éb}}^* = 907 \text{ }^\circ\text{C}$) du cadmium ($T_{\text{éb}}^* = 767 \text{ }^\circ\text{C}$).

Nous avons montré, sur l'exemple de la pyrométallurgie du zinc, l'utilisation pratique des diagrammes d'Ellingham, il faut cependant faire les remarques suivantes :

- les diagrammes prennent en compte les espèces dans leur état standard, ces conditions ne sont pas réalisées dans les situations pratiques ;
- on ne tient compte que d'oxydes stœchiométriques, ce qui n'est pas toujours le cas ;
- la cinétique de la réaction n'est pas évoquée puisqu'il s'agit de diagrammes thermodynamiques ;
- la possibilité de formation de composés intermétalliques entre réactants et produits est ignorée.

C.2. Élaboration de la fonte

La pyrométallurgie des oxydes de fer dans les hauts fourneaux permet la préparation de la fonte dont le traitement ultérieur fournit le fer et les aciers. Cette opération est réalisée dans un haut fourneau dont une coupe verticale est proposée sur la figure 9.

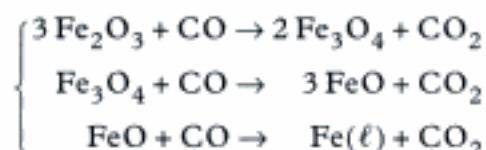
Le minerai solide de fer Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , du coke et du calcaire sont injectés dans la partie supérieure du haut fourneau.

Ces solides forment une colonne qui descend en huit heures le haut fourneau.

Des tuyères injectent de l'air enrichi en O_2 ou du dioxygène pur à la base du haut fourneau. Ces gaz traversent rapidement le haut fourneau.

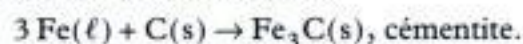
L'équilibre de Boudouard est réalisé instantanément compte tenu des températures atteintes¹.

Dans la zone de réduction :



1. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ puis
 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CO}(\text{g})$.

Dans la zone de fusion :



$\text{Fe}_3\text{C}(\text{s}) + \text{Fe} \rightarrow \text{fonte}$: elle sort liquide du haut fourneau à 1 800 K.

Ces différentes réductions seront étudiées en exercice à l'aide des diagrammes d'Ellingham correspondants.

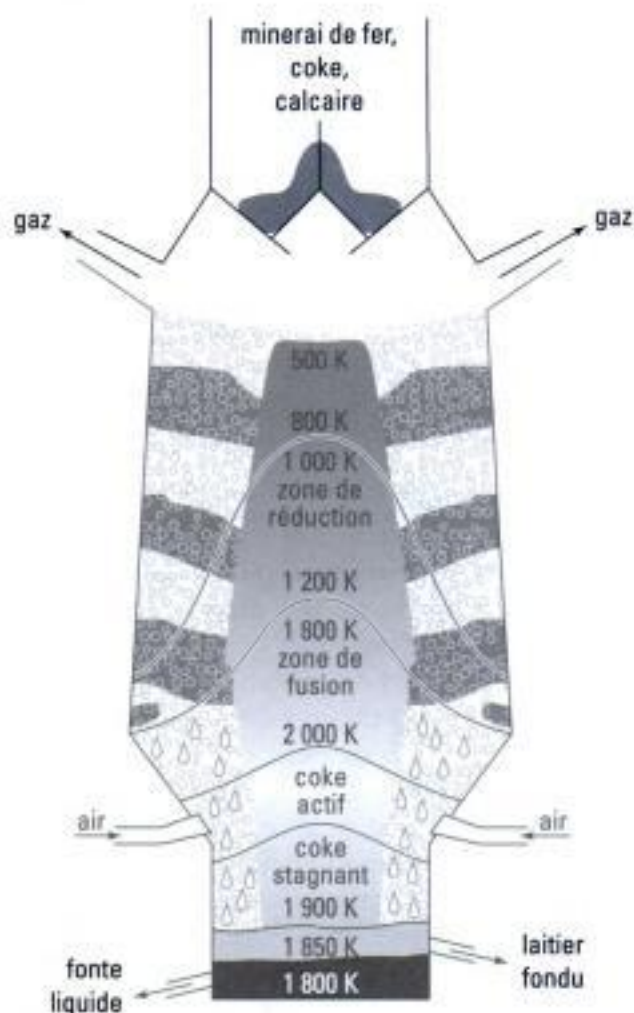


Fig. 9 – Élaboration de la fonte.

Hidden page

Mise en œuvre

Méthode

Comment utiliser un diagramme d'Ellingham pour établir le bilan d'une réaction ?

→ Savoir faire

- ❶ Tracer les droites d'Ellingham relatives aux deux couples.
- ❷ Placer les domaines d'existence des solides de part et d'autre des droites d'Ellingham.
- ❸ Écrire l'équation bilan de la réaction.
- ❹ Faire un bilan matière dans l'état initial puis dans l'état final.
- ❺ Calculer les pressions éventuelles des différents gaz.

→ Application

Dans un récipient initialement vide de volume égal à 1 L, on a placé 0,2 mole d'oxyde de zinc et 0,1 mole de carbone. Le système est porté à 1 400 K. Déterminer l'état final.

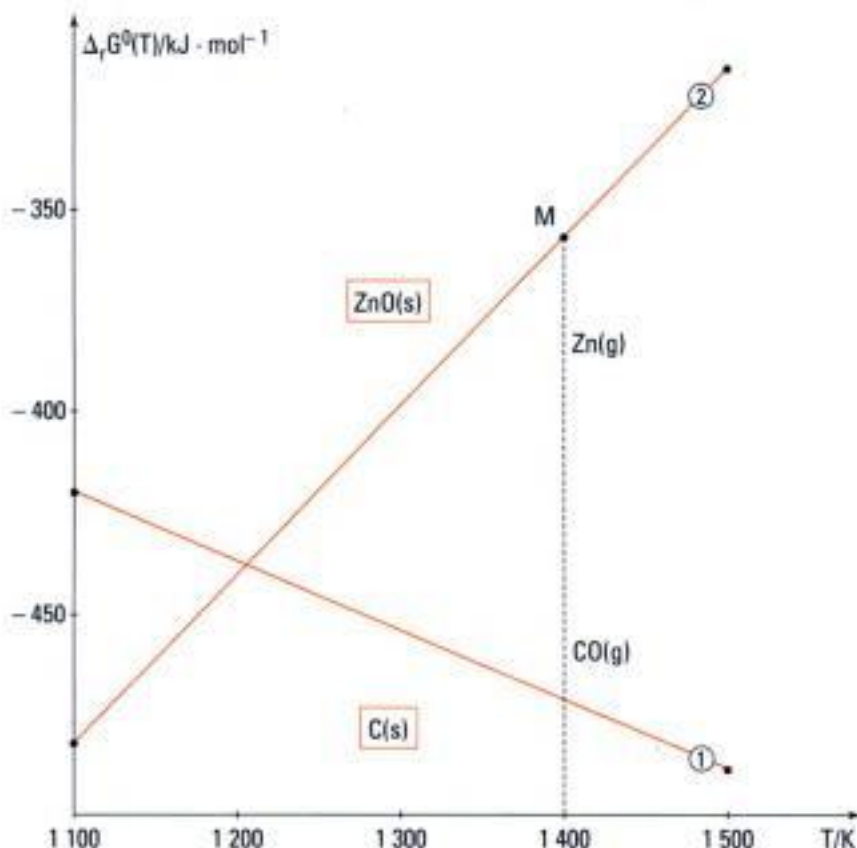
Couple $C(s)/CO(g)$: $\Delta_r G_1^0(T) = -221 - 0,179T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Couple $Zn(g)/ZnO(s)$: $\Delta_r G_2^0(T) = -939 + 0,415T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les deux équations sont ramenées à $\nu_{O_2} = -1$ pour un intervalle de température compris entre 1 150 K et 1 500 K.

Solution

- ❶ Diagramme d'Ellingham des deux couples $C(s)/CO(g)$ et $Zn(g)/ZnO(s)$:



- ② Les **domaines d'existence** des deux solides sont indiqués sur le schéma précédent. Les gaz correspondent à des **domaines de prédominance**.
- ③ À la température de 1 400 K, ZnO(s) et C(s) ont des domaines d'existence **disjoints** : ils réagissent selon une réaction **totale** jusqu'à disparition du réactif limitant :



- ④ Bilans matière :

	ZnO(s)	+	C(s)	\rightarrow	Zn(g)	+	CO(g)
État initial/mol	0,2		0,1		0		0
État final/mol	0,1		0		0,1		0,1

- ⑤ Soit $n = n_{\text{CO}} = n_{\text{Zn}}$, les pressions des différents gaz sont :

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1 \times 8,314 \times 1\,400}{10^{-3}} = 11,64 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 11,64 \text{ bar}.$$



À l'état final, il n'y a plus de carbone dans le système mais Zn(g) et ZnO(s) sont présents : la pression d'oxygène (pression de corrosion) est donc fixée par le couple $\text{Zn(g)}/\text{ZnO(s)}$.

$$\text{À } 1\,400 \text{ K : } \Delta_r G_2^0 = -939 + 0,415 \times 1\,400 = -358 \text{ kJ} = -358\,000 \text{ J}.$$

$$\text{Or } \Delta_r G_2^0 = -RT \ln K_2^0, \text{ d'où : } K_2^0 = \exp \left(\frac{358\,000}{8,314 \times 1\,400} \right) = 2,3 \cdot 10^{13}.$$

Pour la réaction (2) : $2 \text{Zn(g)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ZnO(s)}$.

$$\text{D'où : } K_2^0 > \frac{(p^0)^3}{p_{\text{Zn}}^2 p_{\text{O}_2}}, \text{ soit : } p_{\text{O}_2} = \frac{(p^0)^3}{K_2^0 p_{\text{Zn}}^2}.$$

$$\text{Application numérique : } p_{\text{O}_2} = \frac{1^3}{2,3 \cdot 10^{13} \times 11,64^2} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ bar}.$$

$$\text{État final : } n_{\text{ZnO}} = n_{\text{CO}} = n_{\text{Zn}} = 0,1 \text{ mol ; } p_{\text{CO}} = p_{\text{Zn}} = 11,64 \text{ bar ; } p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ bar}.$$

Exercices

Vrai ou faux ?

Données communes aux exercices 1 et 2 :

Pour le couple C/CO :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -221\,000 - 179T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour le couple Cr/Cr₂O₃ :

$$\begin{cases} (p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} \text{ à } 800 \text{ K} = 2,8 \cdot 10^{-30} \text{ bar} \\ (p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} \text{ à } 1\,500 \text{ K} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ bar} \end{cases}$$

$$M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ex. 1 Le couple Cr/Cr₂O₃

- À 1 000 K, la pression du dioxygène en équilibre avec Cr et Cr₂O₃ est égale à $1,5 \cdot 10^{-10}$ bar.
- Quelle que soit la température, du chrome abandonné à l'air se transforme totalement en trioxyde de dichrome. Dans l'air : $p_{\text{O}_2} = 0,2$ bar.
- Pour enjoliver l'aspect extérieur de certains métaux, on les recouvre d'une couche de chrome qui reste brillante à l'air libre. On peut conclure que Cr₂O₃ ne se forme pas.

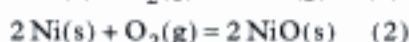
Ex. 2 Pouvoirs réducteurs

- Quelle que soit la température, le chrome est plus réducteur que le carbone.
- Dans une ampoule en silice de 1 dm³, on place 0,1 g de carbone et 1 g d'oxyde de chrome. Le vide est fait dans l'ampoule qui est ensuite scellée et portée à 1 000 K. La pression dans l'ampoule, une fois la réaction terminée, est égale à 0,693 bar.
- La pression du dioxygène dans l'ampoule est égale à $2,3 \cdot 10^{-20}$ bar.

Niveau 1

Ex. 3 Préparation du nickel

On considère les réactions :



- Exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$. Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.
- Montrer qu'à partir d'une température T_0 , la réduction de NiO par C est possible.
- Que se passe-t-il si on met, à $T = 1\,000 \text{ K}$, de l'oxyde de nickel en présence de carbone ? Calculer les quantités de matière des espèces présentes,

et donner la pression partielle de dioxygène à l'équilibre si on introduit 0,4 mol de l'oxyde de nickel et 0,2 mol de carbone dans une enceinte de volume 20 L.

Données :

Composés	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
CO(g)	-110,5	197,6
NiO(s)	-244,3	38,0
Ni(s)	0	29,9
C(s)	0	5,7
O ₂ (g)	0	205,0

Ex. 4 Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

- Rappeler le principe de construction du diagramme d'Ellingham d'un couple M/M_pO_q en précisant clairement les approximations faites.
- Établir les équations $\Delta_r G_i^0 = f(T)$ (i variant de 1 à 5), pour T appartenant à l'intervalle [500 K, 1 500 K], des diagrammes d'Ellingham rapportées à un mole de O₂, des couples Fe/FeO, Fe/Fe₃O₄, FeO/Fe₃O₄, Fe₃O₄/Fe₂O₃ et du couple H₂/H₂O.

Remarque : tous les composés sont des solides à l'exception de O₂, H₂ et H₂O qui sont en phase gazeuse.

On considérera également que le fer solide reste sous sa forme cristalline Fe_α.

Tableau des grandeurs thermodynamiques :

Composés	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Fe _α (s)	0	27,2
FeO(s)	-266,0	57,4
Fe ₃ O ₄ (s)	-1 117,3	146,3
Fe ₂ O ₃ (s)	-823,5	87,3
O ₂ (g)	0	204,8
H ₂ (g)	0	130,5
H ₂ O(g)	-241,8	188,5

- Représenter sur un même graphe les diagrammes d'Ellingham des couples précédents.

Échelle : abscisse ↔ 1 cm/100 K ;
ordonnée ↔ 5 cm/100 kJ .

Hidden page

Données :

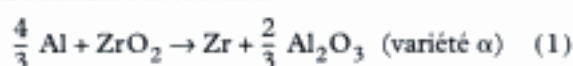
Composés	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Zn(s)	0	41,63
Zn(l)	6,67	51,25
Zn(g)	121,44	148,50
CO(g)	-110,54	197,9
O ₂ (g)	0	205
CO ₂ (g)	-393,5	213,63
C(s)	0	5,69
ZnO(s)	-347,98	43,50

(E.N.S.)

$T_{\text{fus}}^*(\text{Zn}) = 692,7 \text{ K}$; $T_{\text{éb}}^*(\text{Zn}) = 1\,180 \text{ K}$.

Ex. 7 Réduction de la zircone par l'aluminium

On considère la réaction :



dont tous les constituants sont solides et non miscibles à 298 K.

$\Delta_f G^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \alpha) = -1\,582,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_f G^0(\text{ZrO}_2, s) = -1\,039,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

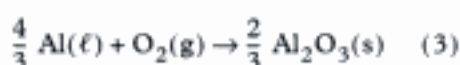
a) Calculer le logarithme népérien de la pression minimale d'oxygène $\ln p_{\text{O}_2}$ qui serait nécessaire pour oxyder l'aluminium à 298 K. Quelle interprétation faut-il tirer de la valeur trouvée ?

b) Quelle est, à 298 K, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_1$ de la réaction (1) quand les quatre solides purs sont en présence sous 10^5 Pa ? Que doit-il se passer ? Quand ne se passera-t-il plus rien ? Les quatre solides peuvent-ils se trouver en équilibre à 298 K, sous 10^5 Pa ?

c) En fait, quand les quatre solides sont mis en présence à 298 K, apparemment, il ne se passe rien. Pourquoi ?

d) On étudie le même système à quatre phases, mais entre 1 000 K et 1 200 K donc au-dessus de la température de fusion de l'aluminium (qui est égale à 933,5 K sous 1 bar). Le liquide et les trois solides ne sont pas miscibles.

Pour les réactions :



on donne (en kJ · mol⁻¹) :

$$\Delta_f G_2^0(T) = -1\,097,5 + 0,193\,6T ;$$

$$\Delta_f G_3^0(T) = -1\,131,4 + 0,224\,2T .$$

À quelle température les quatre phases (Al liquide pur ; ZrO₂, Zr et Al₂O₃α solides purs) peuvent-elles coexister en équilibre sous 10^5 Pa ?

e) Trouver, par la règle des phases, la variance du système. Quelle est la signification de la valeur trouvée ? Que peut-on dire quant à la relation (ou quant aux relations) liant, dans le cas considéré, les variables intensives du système ?

f) Peut-on faire fondre de l'aluminium dans un creuset en zircone (ZrO₂), ou du zirconium dans un creuset en alumine α(Al₂O₃α) ? Pourquoi ?

On donne les températures de fusion de ZrO₂ : 2 988 K ; de Zr : 2 125 K et de Al₂O₃α : 2 345 K.

Niveau 2

Ex. 8 Élaboration du zirconium par le procédé Kroll

Le zirconium est un métal de choix comme matériau de gainage pour les combustibles nucléaires, et comme matériau de structure dans les réacteurs nucléaires. L'étape fondamentale du procédé Kroll est la réduction du tétrachlorure de zirconium par le magnésium :



La réaction est effectuée à 800 °C, sous argon, à p^0 . Les phases en présence sont non miscibles.

a) Déterminer l'expression $\Delta_r G^0 = f(T)$ pour la réaction précédente dans un domaine de température que l'on précisera.

b) Exprimer l'affinité chimique de la réaction.

c) Montrer que la réaction est spontanée dans les conditions industrielles :

$$T = 800 \text{ °C}, \quad p_{\text{ZrCl}_4} = 0,1 \text{ bar} .$$

Données thermodynamiques :

Composés	Zr(s)	ZrCl ₄ (s)
$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-980
$\Delta_{\text{sub}} H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		106
$T_{\text{fus}}^* / \text{K}$	2 133	
$T_{\text{sub}}^* / \text{K}$		604
$S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	39,0	181

Composés	Mg(s)	MgCl ₂ (s)
$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-641
$\Delta_{\text{fus}} H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9	43
$T_{\text{fus}}^* / \text{K}$	923	981
$S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	32,68	89,59

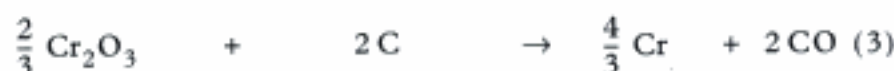
Hidden page

Hidden page

Hidden page

b) *Vrai.*

À 1 000 K il se produit la réaction :



$$\text{État initial/mol} \quad \frac{1}{152} = 6,58 \cdot 10^{-3} \quad \frac{0,1}{12} = 8,33 \cdot 10^{-3} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{État final/mol} \quad 6,58 \cdot 10^{-3} - \frac{2}{3} \xi_f \quad 8,33 \cdot 10^{-3} - 2\xi_f \quad \frac{4}{3} \xi_f \quad 2\xi_f$$

Est-ce que l'état final est un état d'équilibre ?

 Lorsqu'une équation bilan (3) est une combinaison linéaire $A(1) + B(2)$ de deux autres équations bilan, alors :

$$\Delta_r G_3^0(T) = A \Delta_r G_1^0(T) + B \Delta_r G_2^0(T).$$

$$\Delta_r G_3^0(1\,000\text{ K}) = \Delta_r G_1^0(1\,000\text{ K}) - \Delta_r G_2^0(1\,000\text{ K}) = -24\,210 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

ce qui correspond à $(p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = 4,28 \text{ bar}$.

 Il n'y a pas assez de carbone initialement pour assurer cette pression de CO : la réaction précédente se produit avec disparition du réactif limitant, dans ce cas le carbone.

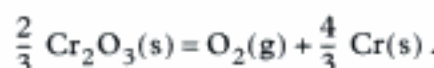
Il se forme donc $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de CO.

$$(p_{\text{CO}})_f = \frac{8,33 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \cdot 10^3}{10^{-3}} = 69\,256 \text{ Pa},$$

$$(p_{\text{CO}})_f \approx 0,693 \text{ bar}.$$

c) *Vrai.*

Il y a, dans l'ampoule, du chrome ($5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) et de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ($3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), donc il y a aussi du dioxygène à cause de l'équilibre :



$(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$ est égale à la pression de corrosion à 1 000 K :

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = \exp \left(\frac{-759\,890 + 384,1 \times 1\,000}{8,314 \times 1\,000} \right),$$

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 2,3 \cdot 10^{-20} \text{ bar}.$$

Exercices de niveau 1

Exercice 3

a)  Attention aux unités : $\Delta_f H^0$ est souvent donnée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et S^0 en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

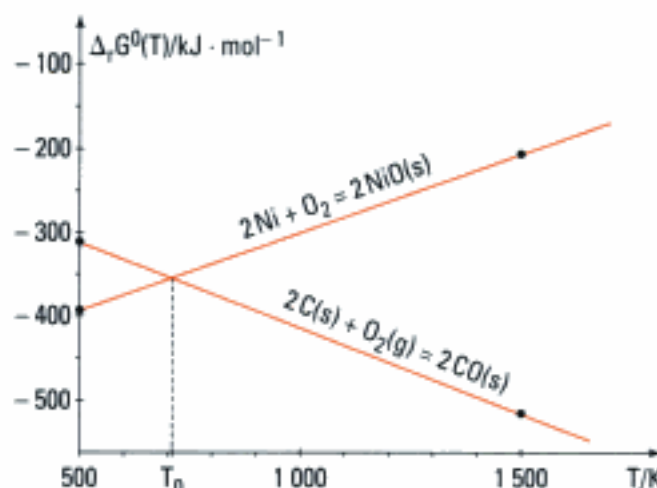
$$\Delta_r G_1^0(T) = [2 \times (-110,5) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 197,6 - 205 - 2 \times 5,7] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -221 - 0,179 T \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = [2 \times (-244,3) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 38,0 - 205 - 2 \times 29,9] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -488,6 + 0,189 T \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Diagrammes d'Ellingham :



b) Écrivons l'équation bilan de la réduction de NiO(s) par C(s) :



$$\Delta_r G_3^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] = 133,8 - 0,184T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réduction de NiO(s) par C(s) est possible si : $\Delta_r G_3^0(T) < 0 \Rightarrow T > 727 \text{ K}$ notée T_0 .
En fait T_0 représente seulement la température d'inversion de cet équilibre :

$$\Delta_r G_3^0(T_0) = RT \ln \left(\frac{p^0}{p_{\text{CO}}} \right) = 0 \Leftrightarrow (p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = 1 \text{ bar}.$$

c) $\Delta_r G_3^0(1\,000 \text{ K}) = -50\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où :

$$K_3^0(1\,000 \text{ K}) = \exp \left(\frac{50\,200}{8,314 \times 1\,000} \right) = 419 = \frac{(p_{\text{CO}})_{\text{eq}}}{p^0} \Rightarrow (p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = 419 \text{ bar}.$$

	NiO(s)	+ C(s)	= Ni(s)	+ CO(g)
Bilan initial/mol	0,4	0,2	0	0
Bilan final/mol	0,2	0	0,2	0,2

L'état final n'est pas un état d'équilibre : tout le carbone est consommé, la pression de CO ne peut atteindre la pression d'équilibre de 419 bar.

État final : $n_{\text{C},s} = 0 \text{ mol}$;

$$n_{\text{NiO},s} = 0,2 \text{ mol} = n_{\text{Ni},s} ;$$

$$n_{\text{CO},g} = 0,2 \text{ mol}.$$



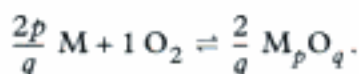
La pression de dioxygène est fixée par le couple NiO(s)/Ni(s) car il n'y a plus de carbone.

$$\Delta_r G_2^0(T) = RT \ln \left(\frac{(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}}{p^0} \right). \text{ À } 1\,000 \text{ K}, \Delta_r G_2^0(1\,000 \text{ K}) = -299\,600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ d'où :}$$

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 2,2 \cdot 10^{-16} \text{ bar}.$$

Exercice 4

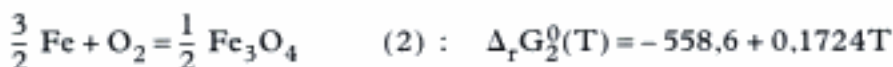
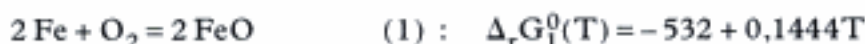
a) Écriture de l'équation bilan avec 1 comme nombre stœchiométrique de l'oxygène :



Pour calculer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, on suppose que les enthalpies et les entropies molaires standard de formation sont indépendantes de la température.

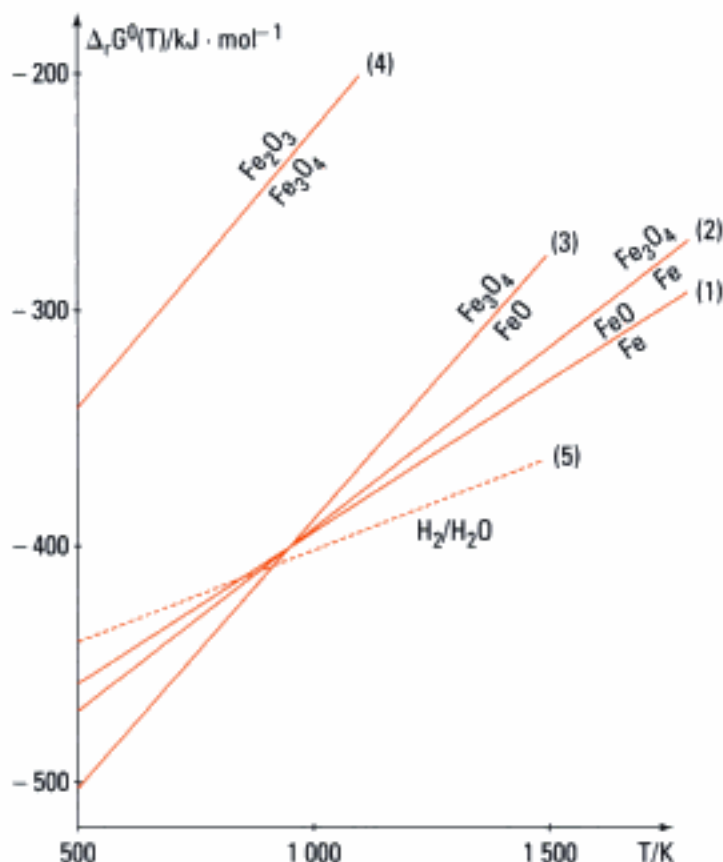
D'où : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de la température.

b) En utilisant $\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$ et $\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0$, on obtient :



Les $\Delta_r G_i^0(T)$ sont en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

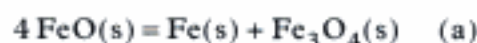
c) Diagramme d'Ellingham des couples précédents :



d) Les trois droites (1), (2) et (3) se coupent en un point commun car les équilibres chimiques qu'elles représentent ne sont pas indépendants. Par exemple, on peut obtenir l'équation bilan (3) en faisant la combinaison linéaire $4(2) - 3(1)$ soit :

$$\Delta_r G_3^0(T) = 4\Delta_r G_2^0(T) - 3\Delta_r G_1^0(T).$$

L'oxyde de fer (II) peut se dismuter suivant l'équilibre :



$$\Delta_r G_a^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_3^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)] = -53,3 + 0,0561T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$v_a = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1$, mais la pression n'est pas un facteur d'équilibre pour les phases condensées, donc $v'_a = 0$. L'équilibre (a) ne peut exister qu'à une seule température.



Il n'y a que des solides non miscibles dans le système donc $\mathcal{A}_a(T) = \mathcal{A}_a^0(T)$.

Or $\mathcal{A}_a(T) = \mathcal{A}_a^0(T) = -\Delta_r G_a^0(T)$, d'où :

$$\mathcal{A}_a(T_0) = +53\,300 - 56,1T_0 \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1} ; \mathcal{A}_a(T_0) = 0 \Rightarrow T_0 = 950 \text{ K}.$$

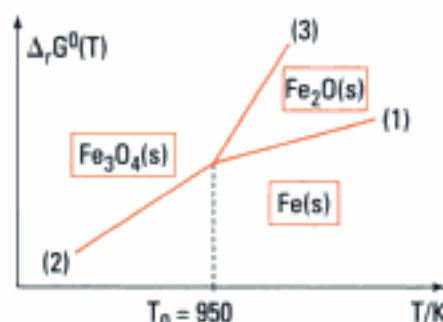
Toute modification de la température entraîne une rupture d'équilibre.

$T < T_0 \Rightarrow \mathcal{A}_a(T) > 0$: disparition de FeO(s) .

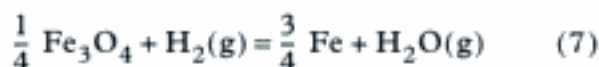
$T > T_0 \Rightarrow \mathcal{A}_a(T) < 0$: disparition de Fe(s) ou de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$.

FeO(s) est donc stable vis-à-vis de sa dismutation à $T > 950 \text{ K}$.

Il faut donc modifier l'allure du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes pour mettre en évidence la dismutation de FeO(s) à $T < 950 \text{ K}$:



Exercice 5



b) Quelle que soit la température, la première réaction est totale ($K_b^0(298 \text{ K}) > 10^4$) :

$$\Delta_r G_b^0 = \frac{1}{2} (\Delta_r G_5^0 - \Delta_r G_4^0) = -5,9 - 0,0887T.$$

$$\Delta_r G_b^0(298 \text{ K}) = -32\,330 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ d'où : } K_b^0(298 \text{ K}) = \exp\left(\frac{32\,330}{8,314 \times 298}\right) = 4,6 \cdot 10^5.$$

$$\Delta_r G_6^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_5^0(T) - \Delta_r G_3^0(T)] = 77,5 - 0,0839T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_7^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_5^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] = 37,6 - 0,0418T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_8^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_5^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)] = 24,2 - 0,0278T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) La **pression totale n'est pas un facteur d'équilibre**, car $\sum v_{B, \text{gaz}} = 0$.

Les trois réactions (6), (7) et (8) ont des enthalpies standard de réaction positives, ce sont des réactions **endothermiques**, donc une **élévation de température** fait évoluer ces trois réactions dans le **sens direct**.

d) Pour chaque réaction : $\Delta_r G_i^0(T) = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)_{\text{éq}}$, d'où $\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)_{\text{éq}} = \exp \left(\frac{-\Delta_r G_i^0(T)}{RT} \right)$.

Équilibre (6) : $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \exp \left(10,1 - \frac{9\,326}{T} \right)$ pour $T > T_0 = 950 \text{ K}$.

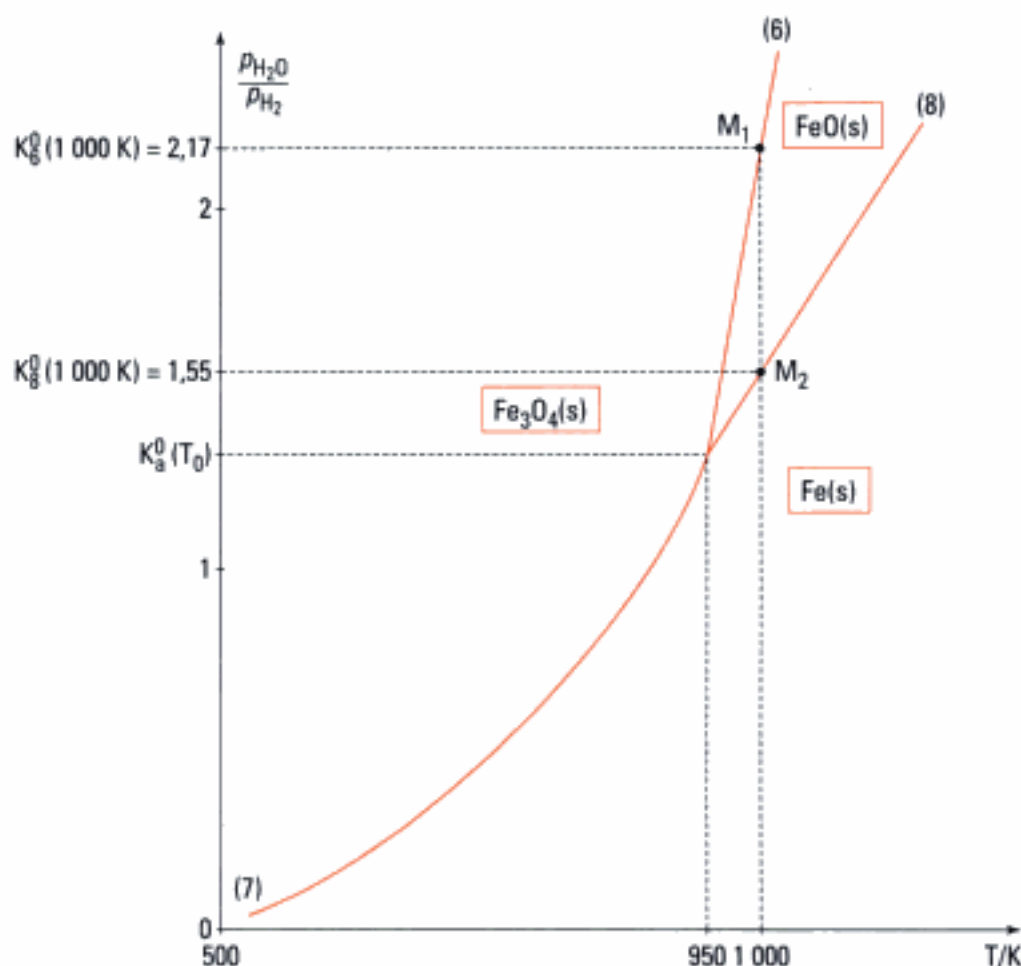
Équilibre (7) : $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \exp \left(5,03 - \frac{4\,524}{T} \right)$ pour $T < T_0 = 950 \text{ K}$.

Équilibre (8) : $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \exp \left(3,35 - \frac{2\,912}{T} \right)$ pour $T > T_0 = 950 \text{ K}$.



T_0 a été déterminée à l'exercice 4.

e)



f) Variance de chaque équilibre : $v_6 = v_7 = v_8 = (4 - 1 - 0) + 2 - 3 = 2$, mais la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre, donc : $v' = 1$.

Un état d'équilibre est donc déterminé par la donnée d'un paramètre intensif, facteur d'équilibre, comme la température.

Si, à partir d'un système à l'équilibre, contenant les deux solides et les deux gaz, on modifie

T en maintenant le rapport $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ constant, on va provoquer une rupture d'équilibre.

Exemple :



En M_1 : $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ coexistent.
 $T_1 \rightarrow T_2$: évolution dans le sens 1 ($\Delta_r H_7^0 > 0$).
 En M_2 : disparition de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$; il reste $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
 Les domaines d'existence des différents solides sont précisés sur la figure précédente.

Exercice 6



Pour $298 \text{ K} < T < 692,7 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_1^0(T) = [2 \times (-347,98) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 43,5 - 205 - 2 \times 41,63] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -695,96 + 0,201 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour $692,7 \text{ K} < T < 1\,180 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_1^0(T) = [2 \times (-347,98) - 0 - 2 \times 6,67] - [2 \times 43,5 - 205 - 2 \times 51,25] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -709,3 + 0,22 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour $T > 1\,180 \text{ K}$:

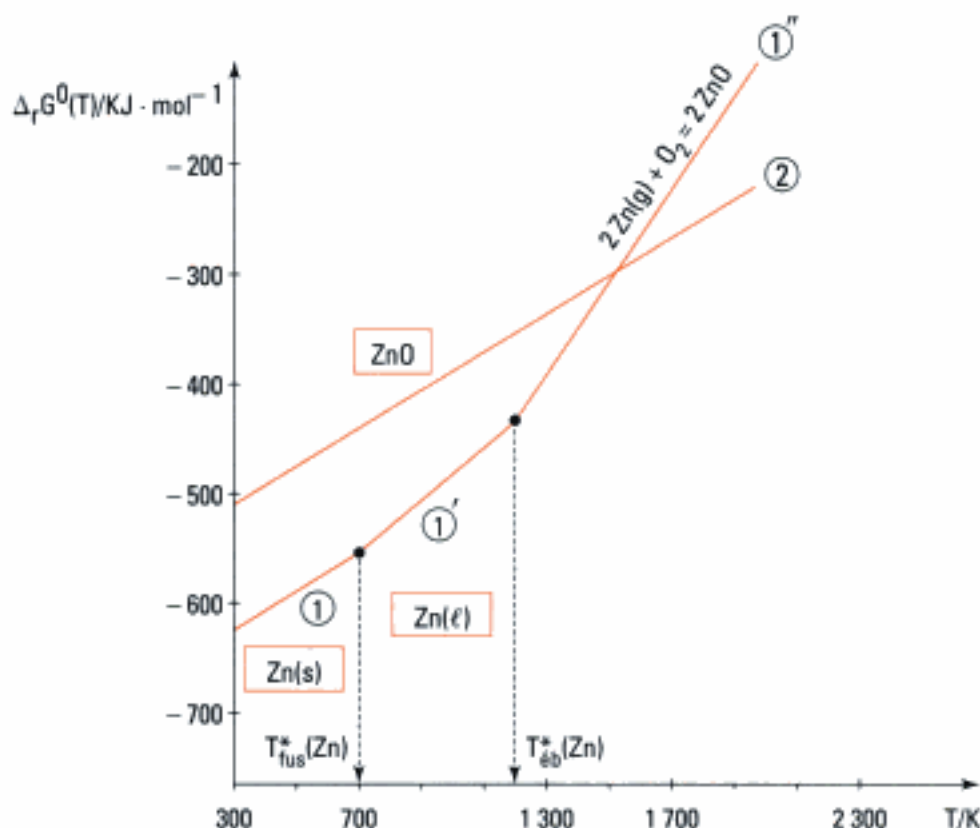
$$\Delta_r G_1^0(T) = [2 \times (-347,98) - 0 - 2 \times 121,44] - [2 \times 43,5 - 205 - 2 \times 148,5] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -938,84 + 0,415 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



Pour tout T : $\Delta_r G_2^0(T) = -565,92 + 0,173 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

b)



Les deux droites ① et ①' se coupent en T_1 tel que :

$$-695,96 + 0,201T_1 = -709,3 + 0,22T_1,$$

soit : $T_1 = 702\text{ K}$, **température de fusion du zinc** ; $T_{\text{fus}}^*(\text{Zn}, s) = 692,7\text{ K}$.

Les deux droites ①' et ② se coupent en T_2 tel que :

$$-709,3 + 0,22T_2 = -938,84 + 0,415T_2,$$

soit : $T_2 = 1\,177\text{ K}$, **température d'ébullition du zinc sous 1,013 bar** ;

$T_{\text{éb}}^*(\text{Zn}, \ell) = 1\,180\text{ K}$.

 Les températures de fusion déterminées à partir des diagrammes d'Ellingham sont légèrement différentes de celles données par l'énoncé (valeurs expérimentales) car ces diagrammes sont construits en utilisant l'approximation d'Ellingham.

On vérifie qu'il y a continuité des droites d'Ellingham lorsque le métal (ou l'oxyde) change d'état d'agrégation.

- c) D'après le diagramme, le monoxyde de carbone CO ne peut réduire ZnO qu'à une température supérieure à T_3 telle que $\Delta_r G_1^0(T_3) = \Delta_r G_2^0(T_3)$ soit : $T_3 = 1\,541\text{ K}$.

À cette température, le zinc est à l'état vapeur :



$v = (4 - 1 - 0) + 2 - 2 = 3$. Pour déterminer un état d'équilibre, l'opérateur doit **fixer trois paramètres intensifs** facteurs d'équilibre, par exemple : p , T et une pression partielle.

$$\text{d) } \Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{Zn}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p^0} \right).$$

À température donnée, $\Delta_r G_3^0(T)$ est connu.

$$\Delta_r G_3^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_2^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)] = 186,46 - 0,121T.$$

À pression donnée : $p = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{Zn}}$. $\Delta_r G_3(T)$ est une fonction de quatre variables : T , p_{CO} , p_{CO_2} et p_{Zn} . Il y a deux relations, donc si l'on veut connaître le signe de $\Delta_r G_3(T)$, il faut fixer deux pressions partielles.

$$\text{e) } \Delta_r G_3^0(1\,300\text{ K}) = 29,16\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Si la réaction se déplace dans le sens 1 cela signifie que $\Delta_r G_3(1\,300\text{ K})$ est négatif.

$$29\,160 + 8,314 \times 1\,300 \ln \left(\frac{0,5 \times p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \times 1} \right) < 0, \text{ soit :}$$

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > 7,42.$$

$$\text{f) Équilibre de Boudouard : } \text{C}(s) + \text{CO}_2(g) = 2\text{ CO}(g)$$

$$\Delta_r G_B^0(T) = [2 \times (-110,54) - 0 - 1 \times (-393,5)] - [2 \times 197,9 - 213,63 - 5,69] \cdot 10^{-3}T$$

$$\Delta_r G_B^0(T) = 172,42 - 0,1765T.$$

$$\Delta_r G_B^0(1\,300\text{ K}) = -57\,000\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ; K_B^0(1\,300\text{ K}) = \exp \left(\frac{57\,000}{8,314 \times 1\,300} \right) = 195.$$

$$\text{Or } K_B^0(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0}, \text{ d'où : } \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0} = 195.$$

$$\text{De plus, } p = p_{\text{Zn}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \Rightarrow p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,5.$$

$$\text{D'où le système : } \begin{cases} \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^0} = 195 \\ p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,5 \end{cases}$$

soit : $p_{\text{CO}} = 0,4987 \text{ bar}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,0013 \text{ bar}$.

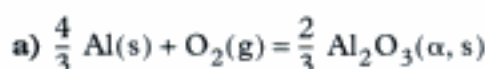
Le milieu réducteur imposé par l'équilibre de Boudouard fixe $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 383,6$.

Dans ces conditions,

$$\Delta_r G_3(1\,300 \text{ K}) = 29\,160 + 8,314 \times 1\,300 \ln\left(\frac{0,5}{383,6}\right) = -42\,636 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$\Delta_r G_3(T) < 0$: la réduction de ZnO(s) par CO(g) se produit bien dans le sens 1 et le milieu est suffisamment réducteur pour **empêcher l'oxydation ultérieure de la vapeur de zinc**.

Exercice 7

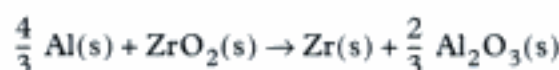


$$\Delta_r G^0(T) = \frac{2}{3} \Delta_f G^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \alpha) = -RT \ln\left(\frac{p^0}{p_{\text{O}_2}}\right); \text{ d'où à } 298 \text{ K} :$$

$$\ln p_{\text{O}_2} = \frac{\frac{2}{3} \times (-1\,582,3)}{8,314 \times 298} + \ln 1 = -426.$$

Donc $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r G(T) < 0$: **l'aluminium ne peut pas exister sous la forme métallique dans l'air**, il se recouvre instantanément d'une couche d'alumine.

b) Nous avons affaire à un équilibre entre quatre solides non miscibles :

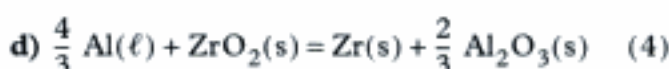


$$\Delta_r G_1^0(298 \text{ K}) = \frac{2}{3} \Delta_f G^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - \Delta_f G^0(\text{ZrO}_2, \text{s}) = -15,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_1(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_B^0 = \Delta_r G_1^0(T) = -15,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction se produit dans le sens 1 jusqu'à la disparition de Al(s) ou $\text{ZrO}_2(\text{s})$: **les quatre solides ne peuvent coexister à l'équilibre à 298 K sous p^0** . Il faut cependant remarquer que la pression n'est pas facteur d'équilibre puisqu'il s'agit de solide.

c) Pour qu'une réaction chimique entre solides se produise, il est nécessaire que ceux-ci soient sous la forme de **poudres fines, desséchées et mélangées intimement**. Si l'on met simplement en présence à 298 K les quatre solides, il n'y aura aucune réaction.



$$\Delta_r G_4^0(T) = \Delta_r G_3^0(T) - \Delta_f G_2^0(T) = -33,9 + 0,0306T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour que les quatre phases coexistent, il faut $\Delta_r G_4(T) = 0$, soit, comme on a affaire à des corps purs : $\Delta_r G_4^0(T) = 0$, d'où : **$T = 1\,107 \text{ K}$** ; l'aluminium est bien liquide.

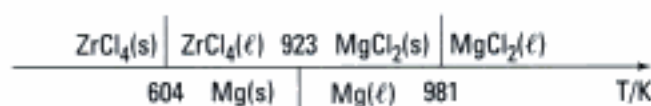
e) $\nu = (4 - 1 - 0) + 2 - 4 = 1$, mais comme la pression n'est pas facteur d'équilibre, $\nu' = 0$. Le système est invariant, il **existe au maximum une température d'équilibre**.

- f) Si la température dépasse 1 073 K, la réaction (4) ne se produit pas dans le sens direct. Il est alors possible de faire **fondre de l'aluminium dans un creuset en zircone ZrO_2** .

Exercices de niveau 2

Exercice 8

a)



Afin que réactants et produits soient dans l'état d'agrégation prévu par l'équation bilan, il est nécessaire que la température soit supérieure à 981 K.

En tenant compte des données relatives aux changements d'état, on obtient :

$$\Delta_f H^0(\text{ZrCl}_4, \text{g}) = \Delta_f H^0(\text{ZrCl}_4, \text{s}) + \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{ZrCl}_4, \text{s}) = -980 + 106 = -874 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$S^0(\text{ZrCl}_4, \text{g}) = S^0(\text{ZrCl}_4, \text{s}) + \frac{\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{ZrCl}_4, \text{s})}{T_{\text{sub}}} = 181 + \frac{106\,000}{604} = 356,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^0(\text{Mg}, \ell) = \Delta_f H^0(\text{Mg}, \text{s}) + \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Mg}, \text{s}) = 0 + 9 = 9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$S^0(\text{Mg}, \ell) = S^0(\text{Mg}, \text{s}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Mg}, \text{s})}{T_{\text{fus}}^*} = 32,68 + \frac{9\,000}{923} = 42,43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^0(\text{MgCl}_2, \ell) = \Delta_f H^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) + \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) = -641 + 43 = -598 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$S^0(\text{MgCl}_2, \ell) = S^0(\text{MgCl}_2, \text{s}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{MgCl}_2, \text{s})}{T_{\text{fus}}^*} = 89,59 + \frac{43\,000}{981},$$

$$S^0(\text{MgCl}_2, \ell) = 133,42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour la réaction : $\text{ZrCl}_4(\text{g}) + 2 \text{Mg}(\ell) \xrightarrow{\quad} 2 \text{MgCl}_2(\ell) + \text{Zr}(\text{s}),$

$$\Delta_r H^0 = 2 \times (-598) - [-(874 + 2 \times 9)] = -340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \times 133,42 + 39,0 - (356,5 + 2 \times 42,43) = -144,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

D'où : $\Delta_r G^0(T)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -340 + 0,1445T.$

b) $\mathcal{A}(T) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\frac{a_{\text{Zr}} a_{\text{MgCl}_2}^2}{a_{\text{ZrCl}_4} a_{\text{Mg}}^2} \right).$

Pour les phases condensées : $a = 1$; pour un gaz : $a_B = \frac{p_B}{p^0}.$

De plus $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T).$

D'où : $\mathcal{A}(T) = 340\,000 - 144,5T - RT \ln \left(\frac{p^0}{p_{\text{ZrCl}_4}} \right).$

c) $T = 1\,073 \text{ K} ; p_{\text{ZrCl}_4} = 0,1 \text{ bar} \Rightarrow \mathcal{A}(1\,073 \text{ K}) = +164\,400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$

La réaction est bien **spontanée dans les conditions industrielles.**

d) Regroupons les données thermodynamiques relatives aux différentes espèces, sachant que

$$S^0(\text{Cl}_2, \text{g}) = 223 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Espèces	Zr(s)	ZrCl ₄ (s)	ZrCl ₄ (g)	Mg(s)	Mg(l)	MgCl ₂ (s)	MgCl ₂ (l)
$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-980	-874	0	9	-641	-598
$S^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	39	181	365,5	32,68	42,43	89,59	133,42

Pour $300 \text{ K} < T < 604 \text{ K}$:

$$\frac{1}{2} \text{Zr(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{ZrCl}_4(\text{s}) ; \Delta_r G_1^0(T) = -490 + 0,152T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour $604 \text{ K} < T < 1\,500 \text{ K}$:

$$\frac{1}{2} \text{Zr(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{ZrCl}_4(\text{g}) ; \Delta_r G_1^{0'}(T) = -437 + 0,064T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour $300 \text{ K} < T < 923 \text{ K}$:

$$\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{MgCl}_2(\text{s}) ; \Delta_r G_2^0(T) = -641 + 0,166T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

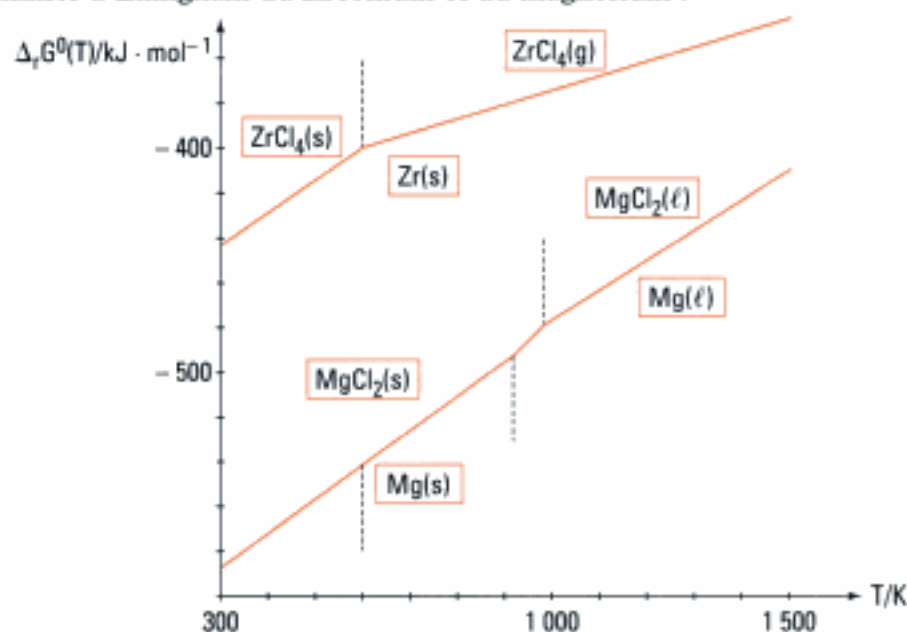
Pour $923 \text{ K} < T < 981 \text{ K}$:

$$\text{Mg(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{MgCl}_2(\text{s}) ; \Delta_r G_2^{0'}(T) = -650 + 0,176T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour $981 \text{ K} < T < 1\,500 \text{ K}$:

$$\text{Mg(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{MgCl}_2(\text{l}) ; \Delta_r G_2^{0''}(T) = -607 + 0,132T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Diagrammes d'Ellingham du zirconium et du magnésium :



La réaction industrielle est en accord avec ce diagramme car à $1\,073 \text{ K}$, Mg(l) et $\text{ZrCl}_4(\text{g})$ ont des domaines d'existence disjoints.

Exercice 9

1) $\Delta_r G_3^0(T) = 2 \Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T) = -292\,000 + 220,8T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$

2) a) $\text{Cu}_2\text{O(s)} = \text{Cu(s)} + \text{CuO(s)} \quad (4)$

b) $v_4 = (3 - 1 - 0) + 1 - 3 = 0.$

L'équilibre n'existe qu'à une seule température.

$$c) \Delta_r G_4^0(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] = 11\,300 + 17,3T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

☀ $\Delta_r G_4(T) = \Delta_r G_4^0(T)$ car toutes les espèces considérées sont des solides non miscibles.

d) Pour tout T, $\Delta_r G_4(T) > 0$, donc $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ est **stable** vis-à-vis de sa dismutation.



État initial/mol 0 0,05 0,1

État final/mol 0,05 0 0,05

État final : $n_{\text{Cu}} = 0 \text{ mol}$; $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,05 \text{ mol}$; $n_{\text{CuO}} = 0,05 \text{ mol}$.

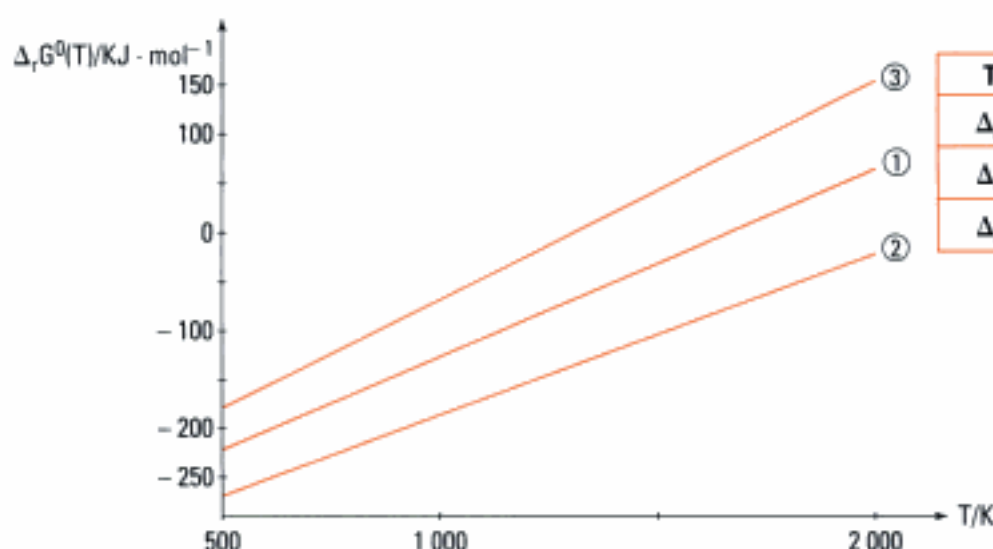
La pression de O_2 est fixée par le couple $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$.

$$\Delta_r G_3^0(700 \text{ K}) = -RT \ln \left(\frac{p^0}{p_{\text{O}_2}} \right) = -292\,000 + 220,8 \times 700 = -137\,440 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

d'où : $p_{\text{O}_2} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ bar}$.

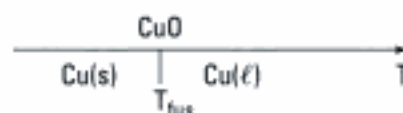
$$p_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT \Rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{5,5 \cdot 10^{-11} \times 10^5 \times 0,5 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 700} = 4,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol}.$$

3)



4) Il faut tenir compte de l'enthalpie de fusion et de l'entropie de fusion du cuivre.

Par exemple pour ① :



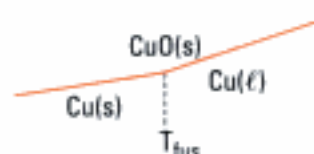
- $T < T_{\text{fus}}$: $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0$.

- Après T_{fus} : $\Delta_r H_1^{0'} = \Delta_r H_1^0 - \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Cu, s})$;

$$\Delta_r S_1^{0'} = 2 S^0(\text{CuO}) - 2 S^0(\text{Cu, l}) - S^0(\text{O}_2) < \Delta_r S_1^0.$$

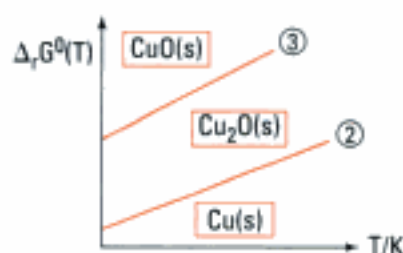
La pente de la droite relative à

CuO/Cu(l) est donc **plus grande**.

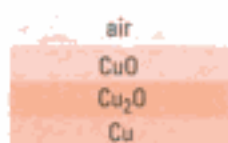


- 5) Comme $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ est stable vis-à-vis de sa dismutation, il faut **supprimer la frontière** ① **relative au couple CuO/Cu** .

Il s'agit de **domaines d'existence**. Chaque équilibre (2) et (3) est monovariant. Donc si à T donnée, on modifie $p_{\text{O}_2} \Rightarrow$ rupture d'équilibre et disparition d'une phase.



6)



Cette succession de couches est en accord avec les calculs effectués lors de l'exercice.

Exercice 10

Synthèses du dioxyde de titane

- 1) a) n.o. (Ti) dans TiO_2 : +IV ; n.o. (C) dans CO : +II ; n.o. (Fe) dans FeO : +II.
n.o. (Fe) = n.o. (C) = n.o. (Ti) = 0 dans les corps purs simples.
Il s'agit de **réactions d'oxydoréduction**.

b) $K_1^0 = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2$; $K_2^0 = \frac{p_{\text{CO}}}{p^0}$.

c) $\Delta_r G_1^0(T) = -RT \ln K_1^0$;

$$K_1^0 = \left(\frac{4,95 \cdot 10^{-3}}{1}\right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \Delta_r G_1^0(1\,600\text{ K}) = 141,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -RT \ln K_2^0 ; K_2^0 = \frac{1,5 \cdot 10^3}{1} = 1,5 \cdot 10^3 \Rightarrow \Delta_r G_2^0(1\,600\text{ K}) = -97,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

d) $\Delta_r G_1^0(T) = -2 \times 110\,500 - (-944\,700) - T(2 \times 197,6 + 30,6 - 2 \times 5,7 - 50,3)$.

$$\Delta_r G_1^0(T) = 723\,700 - 364,1T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{À } 1\,600\text{ K} : K_1^0(1\,600\text{ K}) = \exp\left(\frac{-723\,700 + 364,1 \times 1\,600}{8,31 \times 1\,600}\right) = 2,45 \cdot 10^{-5}.$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -110\,500 + 272\,000 - T(197,6 + 27,3 - 57,5 - 5,7).$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = 161\,500 - 161,7T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{À } 1\,600\text{ K} : K_2^0(1\,600\text{ K}) = \exp\left(\frac{-161\,500 + 161,7 \times 1\,600}{8,31 \times 1\,600}\right) = 1,5 \cdot 10^3.$$

e) $v_3 = (4 - 1 - 0) + 1 - 4 = 0$.

Il faut calculer $\Delta_r G_3^0(T) = 2\Delta_r G_2^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)$.

$$\Delta_r G_3^0(T) = 2 \times 161\,500 - 723\,700 + T(2 \times (-161,7) + 364,1)$$

$$\Delta_r G_3^0(T) = 323\,000 + 40,7T.$$

Pour cet équilibre, $\Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^0(T)$, donc à 1 600 K : $\Delta_r G_3 \gg 0$; l'équilibre est totalement déplacé vers la gauche : **les quatre solides ne peuvent pas coexister à 1 600 K**.

- f)  La première réaction qui se produit est celle qui a la constante la plus élevée.

	FeO	+	C	=	Fe	+	CO	;	$K_2^0 = 1,5 \cdot 10^3$
État initial/mol	0,1		0,3		-		-		
État final/mol	0		0,2		0,1		0,1		

puis

	TiO ₂	+	2C	=	Ti	+	2CO	;	$K_1^0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
État initial/mol	0,1		0,2		0		0,1		

La pression de CO imposée par la première réaction est telle que :

$$p_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}RT}{V} = \frac{0,1 \times 8,314 \times 1\,600}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,33 \text{ bar}.$$

Donc $\Delta_1 = RT \ln \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{1,33^2} \right) \ll 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens 2.

Or il n'y a pas de Ti(s). Donc le système reste en l'état. D'où :

$$n_{\text{FeO}} = 0 \text{ mol} = n_{\text{Ti}} ; \quad n_{\text{Fe}} = n_{\text{CO}} = n_{\text{TiO}_2} = 0,1 \text{ mol} ; \quad p_{\text{CO}} = 1,33 \text{ bar}.$$

$$\Delta_1 = 8,314 \times 1\,600 \ln \left(\frac{4,95 \cdot 10^{-3}}{1,33} \right)^2 = -148,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_2 = 8,314 \times 1\,600 \ln \left(\frac{1,5 \cdot 10^3}{1,33} \right) = +93,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'état final n'est pas un état d'équilibre : il y a eu disparition d'une phase solide FeO.

$$2) \text{ a) } \Delta_r H_4^0 = -39\,500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r S_4^0 = 242,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_4^0(1\,073 \text{ K}) = -39\,500 - 1\,073 \times 242,3 = -299,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Couples oxydant / réducteur



$$3) \text{ a) } \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) ; (n_T)_g$$

$$\Delta_r G_5^0(1\,673 \text{ K}) = -181\,500 - 1\,673 \times (-63,5) = -75\,260 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } K_5^0 = \exp \left(\frac{75\,260}{8,31 \times 1\,673} \right) = 224.$$

$$\text{b) } \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) ; (n_T)_g$$

$$\text{État initial/mol} \quad 1 \quad 1 \quad - \quad - \quad 2$$

$$\text{État final/mol} \quad 1 - \xi \quad 1 - \xi \quad \xi \quad 2\xi \quad 2$$

$$K_5^0 = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{TiCl}_4} p_{\text{O}_2}} = \frac{4\xi^2}{(1-\xi)^2} = 224 \text{ soit } \frac{2\xi}{1-\xi} = \sqrt{224}, \text{ d'où : } \xi_{\text{eq}} = 0,882 \text{ mol}.$$

$$\text{On en déduit : } p_{\text{Cl}_2} = \frac{2\xi}{2} p = 0,882 \text{ bar et } p_{\text{TiCl}_4} = p_{\text{O}_2} = (1-\xi)p = 0,059 \text{ bar}.$$

Introduction

Nous allons montrer dans ce chapitre comment la connaissance des diagrammes potentiel-pH et des courbes intensité-potentiel permettent de déterminer les conditions optimales pour la préparation du zinc métallique à partir de la blende ZnS.

Plan du chapitre 7

A. Lecture d'un diagramme	202
1. Zones d'immunité, de corrosion et de passivation	202
2. Stabilité et corrosion de trois métaux : zinc, fer et cuivre	202
B. Principe de l'hydrométallurgie du zinc	203
1. Utilisation des diagrammes E-pH	204
2. Lixiviation-hydrolyse	205
3. Purification par cémentation	205
4. Traitement des résidus solides	205
C. Les phénomènes d'électrolyse	206
1. Généralités	206
2. Préparation du zinc par électrolyse	207
3. Hydrométallurgie des autres métaux	208
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	209
Énoncés des exercices	214
Indications	220
Solutions des exercices	221

A. Lecture d'un diagramme

Les diagrammes E-pH présentent l'**aspect thermodynamique** de réactions se produisant en solution et atteignant un état d'équilibre.

Ils permettent aussi de distinguer le comportement d'un élément porté à un certain potentiel et placé dans une solution aqueuse de pH variable.

A.1. Zones d'immunité, de corrosion et de passivation

A.1.1 – Zone d'immunité

Definition 1

Porté à un certain potentiel et dans une certaine zone de pH, le métal est **inaltéré**, cette zone de stabilité du métal est appelée la **zone d'immunité**.

A.1.2 – Zones de corrosion (fig. 1)

Definition 2

Les **zones de corrosion** sont les différents domaines dans lesquels se forment des composés **solubles**.

Suivant le pH, on parlera de corrosion acide ou de corrosion basique.

Les zones de corrosion sont d'autant plus étendues que l'activité de l'élément en solution est faible : on fixe en général à $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ l'activité à partir de laquelle on estime que la corrosion se manifeste nettement.

A.1.3 – Zones de passivation

Definition 3

Les **zones de passivation** sont les domaines où des **composés solides** se forment et, en se déposant à la surface du métal, le protègent d'une corrosion ultérieure (fig. 2).

La notion de passivation est une notion purement thermodynamique¹, elle ne peut pas indiquer si la corrosion sera ou non inhibée, en effet selon la structure cristalline du dépôt, celui-ci peut ou non recouvrir le métal.

A.2. Stabilité et corrosion de trois métaux : zinc, fer et cuivre

Propriété 1

Lorsque deux espèces ont des domaines de prédominance ou d'existence **disjoints**, elles réagissent selon une réaction **totale** jusqu'à disparition du réactif limitant. Ce principe est valable pour les espèces d'un même élément.

A.2.1 – Stabilité et corrosion du zinc

Le zinc est instable en présence d'eau et de solutions aqueuses. Il tend à se dissoudre avec dégagement de dihydrogène quel que soit le pH car son domaine d'existence et le domaine de stabilité de l'eau sont **disjoints**.

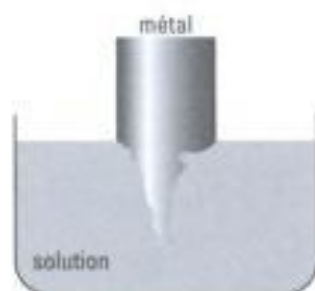


Fig. 1 – Corrosion d'un métal.

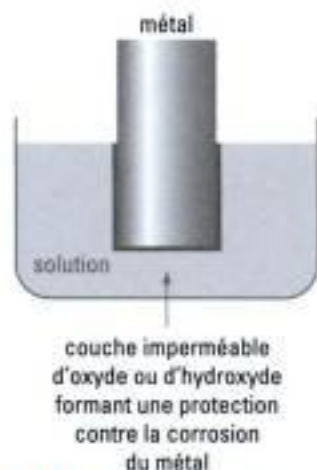


Fig. 2 – Corrosion d'un métal.

1. Ne pas oublier, en lisant un diagramme E-pH, qu'il s'agit d'un diagramme tracé à l'aide de données thermodynamiques, ce qui ne laisse rien présager sur la réalité des réactions qui se produisent, l'aspect cinétique n'étant pas envisagé.

Cependant le zinc est utilisé pour recueillir les eaux de pluie. Il semble qu'un revêtement protecteur constitué d'un mélange d'oxyde et de carbonate de zinc se forme à sa surface et le protège de la corrosion.

A.2.2 – Stabilité et corrosion du fer

Comme le montre le diagramme E-pH **figure 3**, le fer et l'eau ont des domaines d'existence et de stabilité **disjoints** donc, quel que soit le pH, le fer réagit avec l'eau avec dégagement de dihydrogène¹.

A.2.3 – Stabilité et corrosion du cuivre

Le cuivre est un métal relativement **noble** ; il n'est pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants.

Nous résumons sur la **figure 3** les zones d'immunité, de corrosion et de passivation des métaux zinc, cuivre et fer.

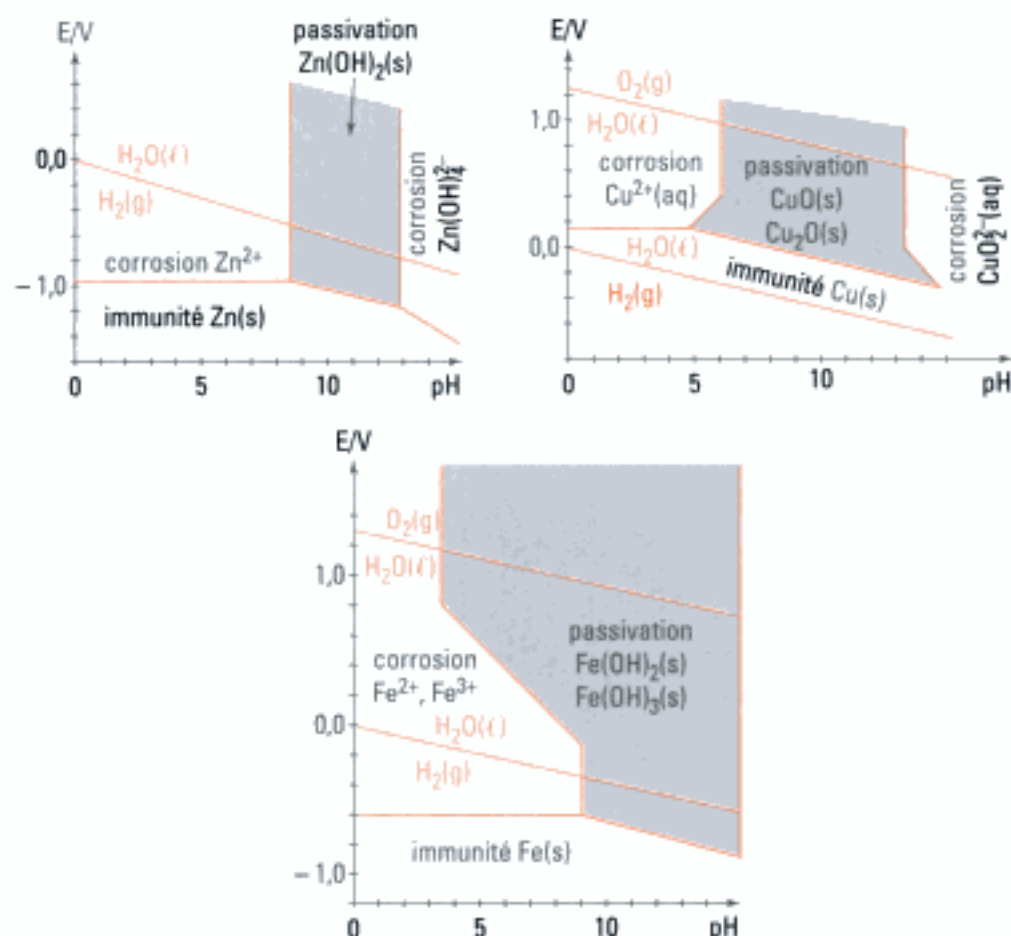


Fig. 3 – Mise en évidence des domaines d'immunité, de corrosion et de passivation dans les diagrammes E-pH du zinc, du cuivre et du fer². Chaque diagramme est tracé pour $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Principe de l'hydrométallurgie du zinc

Nous avons déjà considéré, dans le chapitre 6, la réduction de l'oxyde de zinc³ par le carbone. On peut aussi obtenir du zinc métallique par électrolyse d'une solution aqueuse contenant des ions Zn^{2+} . Industriellement, le milieu est une solution acide de sulfate de zinc dont la composition est proche de $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique et de $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Zn^{2+} sous la forme de ZnSO_4 .

¹ La passivation du fer par formation d'un film d'oxydes peut être observée lorsque du fer est mis en contact avec de l'acide nitrique fumant.

² Seul le métal fer n'est pas protégé en milieu aqueux. En effet, oxydes et hydroxydes de fer ne forment pas une couche imperméable à la surface du métal et la corrosion continue jusqu'à la disparition totale du métal fer.

³ Le traitement de la blende ZnS par le dioxygène fournit essentiellement ZnO , mais aussi : ZnFe_2O_4 , Zn_2SiO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 , PbO , CuO , Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CaSO_4 , ZnSO_4 , PbSO_4 . Ce mélange est appelé la **calcine**. Une analyse type donne : 56 % de Zn, 0,3 % de S (sulfure), 1,6 % de S (sulfate) et 10 % de fer.

Nous allons pouvoir utiliser les résultats des diagrammes E-pH pour comprendre l'ordre des **opérations qui aboutissent à la solution à électrolyser à partir de l'oxyde de zinc brut**.

Les minerais de zinc contiennent de nombreuses impuretés métalliques dont le potentiel standard est moins négatif que celui du zinc et qui risqueraient de se déposer lors de l'électrolyse à la cathode. Il est donc indispensable d'alimenter l'électrolyseur avec une solution convenablement purifiée. Pour cela, deux méthodes sont toujours appliquées successivement :

- une purification par hydrolyse obtenue en augmentant le pH ;
- une réduction par traitement de la solution par de la poussière de zinc, les éléments moins réducteurs sont alors précipités sous forme de ciments métalliques.

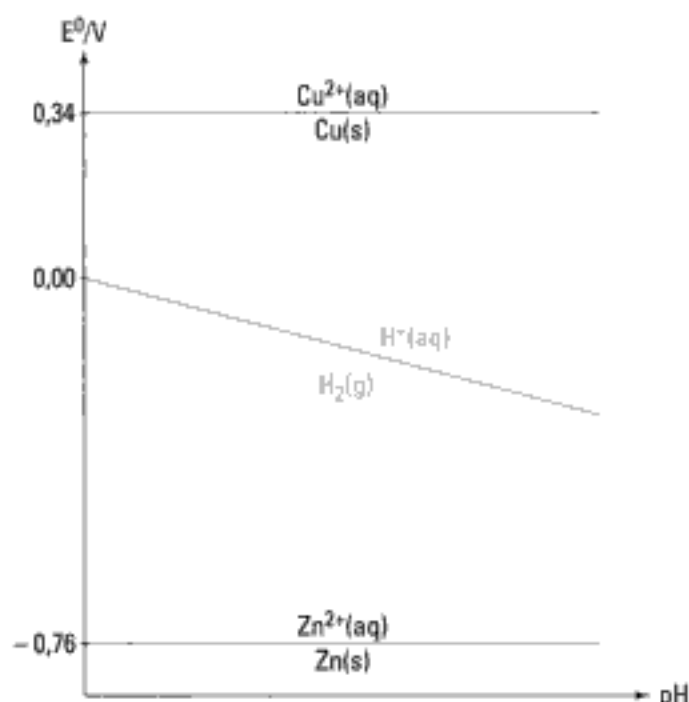
L'électrolyse proprement dite est exposée dans le paragraphe C.

L'élimination des éléments indésirables est réalisée grâce à la **lixiviation-hydrolyse et à la cémentation**.

B.1. Utilisation des diagrammes E-pH

On peut associer sur le même diagramme E-pH les segments relatifs aux différentes espèces de plusieurs éléments.

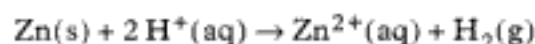
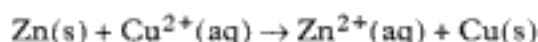
Par exemple, pour les éléments du cuivre et du zinc en milieu aqueux à $\text{pH} < 4$, on obtient :



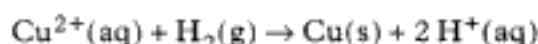
Pour déterminer la réaction se produisant entre deux espèces, on applique la propriété 1.

Application au schéma précédent :

- Le zinc réagit totalement sur les ions Cu^{2+} et $\text{H}^+(\text{aq})$:



- $\text{H}_2(\text{g})$ réduit les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$:



- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ peuvent coexister dans la même solution.

B.2. Lixiviation-hydrolyse

Définition 4

La **lixiviation** est une opération qui consiste à faire passer lentement un solvant à travers un produit convenablement pulvérisé et déposé en couche épaisse pour en extraire un ou plusieurs constituants solubles.

1. Il s'agit d'une réaction acide-base.

Actuellement, on met en présence de l'acide sulfurique et de la calcine¹ ; le zinc passe en solution sous la forme d'ions Zn^{2+} . La réaction :



est exothermique et la solution est portée vers 60 °C.

De plus, cette opération permet d'éliminer une première famille d'impuretés : As, Ge, In. Pour cela on ajoute une petite quantité de Fe^{2+} , que l'on oxyde par de l'air (1/5 de dioxygène) en Fe^{3+} .

Puis par ajout d'un excès de calcine, le pH est amené à 4,5 – 5 vers 50 °C, ce qui permet l'élimination de Fe^{3+} et des impuretés sous la forme de boues.

Suivant les sites, la durée de solubilisation varie de 1 à 4 heures. 75 % à 90 % du zinc sont récupérés dans la solution faiblement acide, dont une analyse conduit aux pourcentages moyens suivants :

Éléments	Zn	Cu	Cd	Mn
Titre	150 g · L ⁻¹	0,1–1 g · L ⁻¹	0,1–0,5 g · L ⁻¹	2–10 g · L ⁻¹

Éléments	Mg	Co	Ni	Ge
Titre	2–15 g · L ⁻¹	1–20 mg · L ⁻¹	2–10 mg · L ⁻¹	0,01–0,4 mg · L ⁻¹

La composition du résidu solide est variable :

Zn de 1,5 à 25 % ; Fe de 10 à 30 % ; Pb de 2 à 10 %.

B.3. Purification par cémentation

2. Potentiels standard à pH = 0 :

E^0/V	
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ — 0,340	Cu(s)
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ — -0,250	Ni(s)
$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ — -0,277	Co(s)
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ — -0,403	Cd(s)
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ — -0,763	Zn(s)

Il faut encore éliminer de la solution les éléments dissous : Cu, Cd, Co et Ni^{2+} . Le zinc métallique est donc capable de réduire les ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} à l'état de métal selon :



L'opération de purification consiste à introduire de la poudre de zinc dont la granulométrie est comprise entre 20 et 40 μm dans la solution.

La **formation du métal ou cémentation** s'opère entre 40 et 90 °C pendant 4 à 5 heures. Elle est suivie par une très bonne séparation liquide-solide par filtration sur toile fine.

La solution de sulfate de zinc contient alors : 0,2 mg · L⁻¹ de Cu^{2+} , 0,7 mg · L⁻¹ de Cd^{2+} et 0,8 mg · L⁻¹ de Co^{2+} . Pour d'autres éléments, les teneurs sont encore plus faibles de 10⁻³ à 10⁻² mg · L⁻¹ en germanium, antimoine et arsenic.

B.4. Traitement des résidus solides

Le résidu de mise en solution (pH ≈ 5) contient des métaux secondaires plomb, argent, cuivre, cadmium et surtout du zinc bloqué sous la forme de ferrite ZnFe_2O_4 .

Hidden page

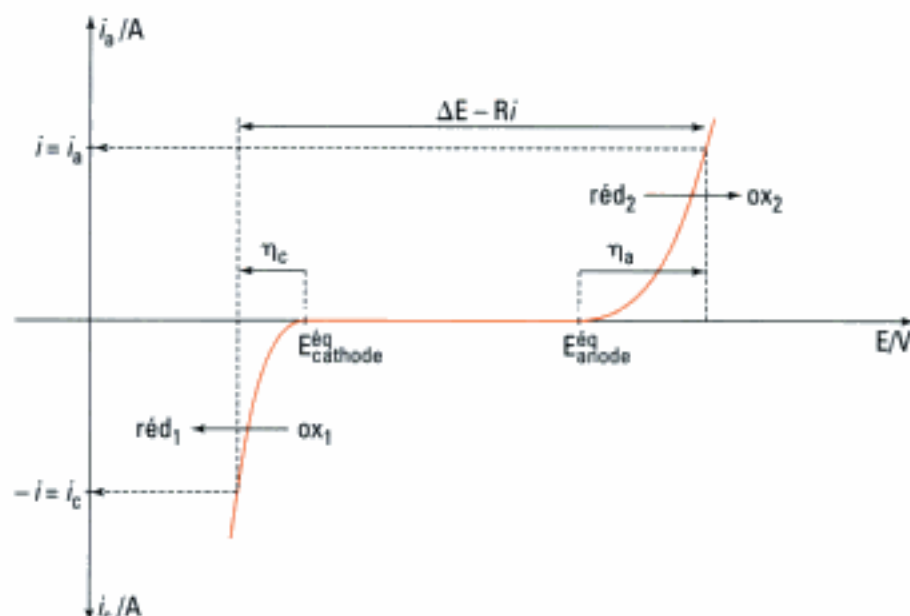


Fig. 5 – Détermination graphique de $\Delta E - Ri$.

C.2. Préparation du zinc par électrolyse

La préparation de la solution purifiée de sulfate de zinc a été présentée dans le paragraphe B. 3. Sa composition est approximativement :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ de } 150 \text{ à } 190 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{Zn}^{2+} \text{ de } 50 \text{ à } 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Initialement, l'anode est en plomb, mais le dégagement de dioxygène à sa surface la transforme en $\text{PbO}_2(\text{s})$.

Il s'agit donc d'une solution fortement acide. L'électrolyse se fait **entre une anode en plomb recouverte de $\text{PbO}_2(\text{s})$ ¹ et une cathode en aluminium**.

C.2.1 – Courbes intensité-potentiel du système

Deux espèces sont réductibles : $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Si l'on ne considérait que l'aspect thermodynamique, la réduction de $\text{H}^+(\text{aq})$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$, interviendrait avant la réduction de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$.

Mais il existe une forte surtension de dégagement du dihydrogène sur l'aluminium et sur le zinc et ainsi $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ a lieu pour un potentiel moins négatif que $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ² (fig. 6).

2. Réduction à la cathode :



Réduction parasite :

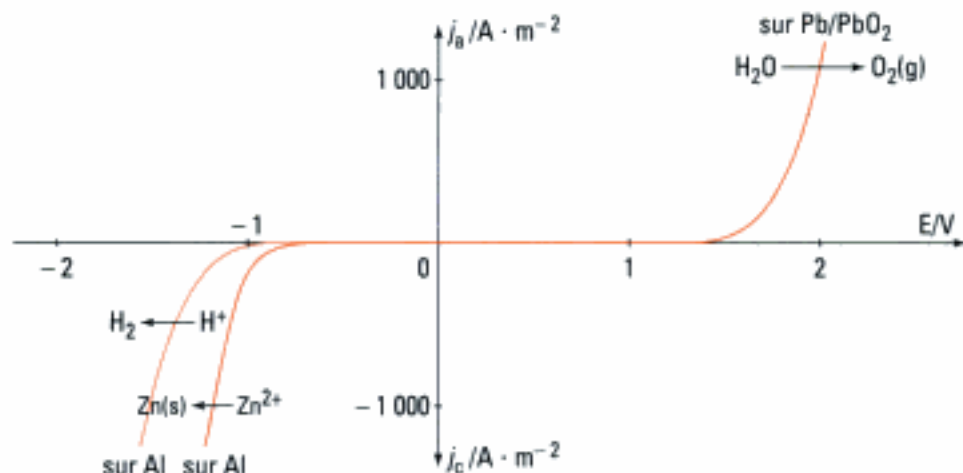


Fig. 6 – Courbes densité de courant $j = f(E)$ pour l'électrolyse des solutions acides d'ions Zn^{2+} .

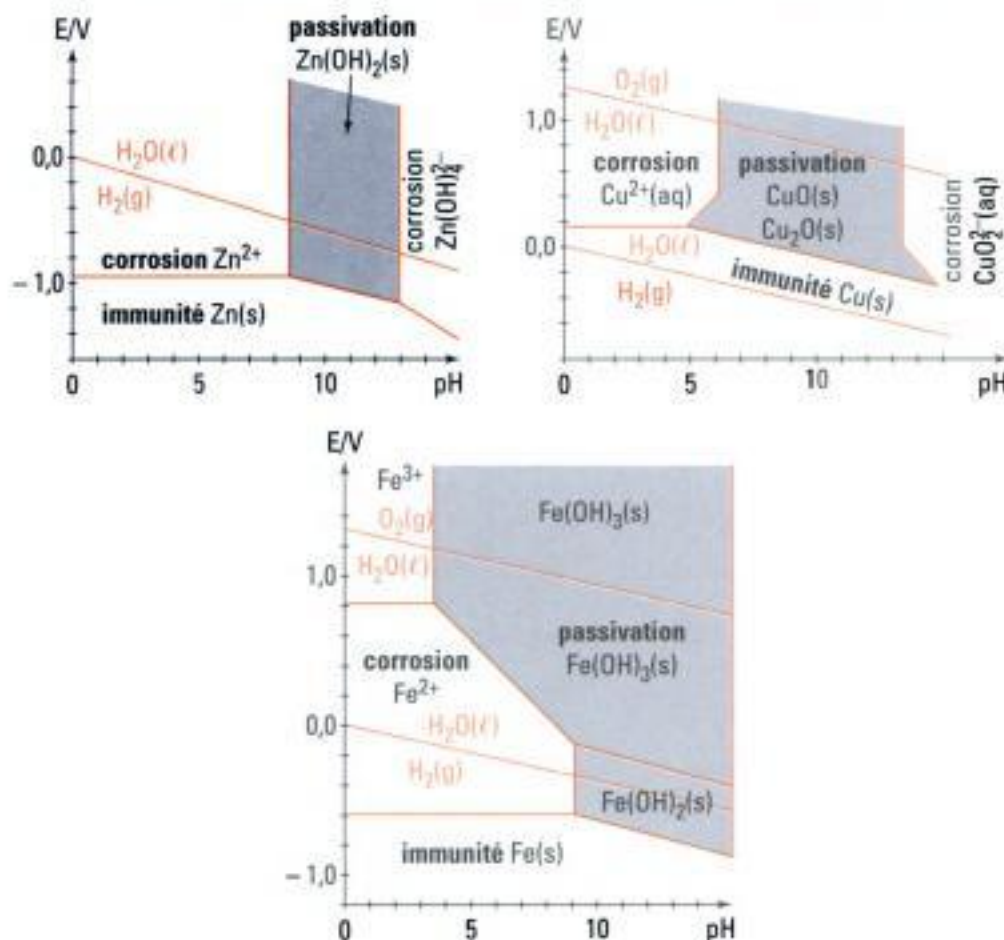
Hidden page

L'essentiel

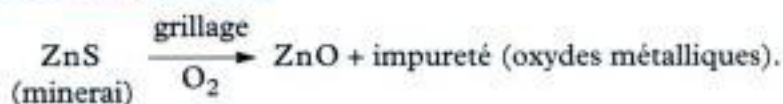
✓ Les diagrammes E-pH

Tracés grâce à des données thermodynamiques, ils mettent en évidence pour un élément métallique trois zones :

- **Immunité** : le métal n'est pas corrodé par la solution avec laquelle il est en contact.
- **Passivation** : formation d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles protégeant le métal.
- **Corrosion** : passage du métal en solution sous forme d'ions hydratés.



✓ Hydrométallurgie du zinc



- **La lixiviation**, mise en présence des solides avec de l'acide sulfurique, permet de solubiliser les ions métalliques.
- **La cémentation** par le zinc en poudre permet d'éliminer des ions de métaux moins réducteurs que le zinc.

✓ Application à l'électrolyse

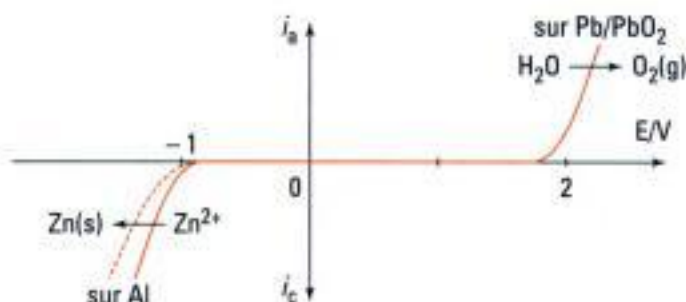
- Une réaction d'**électrolyse** correspond à la somme des deux réactions électrochimiques qui se produisent au contact de deux électrodes plongeant dans

une solution électrolytique et reliées à un générateur de courant. L'apport d'énergie de ce générateur permet de réaliser une réaction thermodynamiquement **non naturelle** ($\Delta_r G > 0$ ou $\Delta I < 0$).

- Lors d'une électrolyse, l'intensité i traversant les deux électrodes est la même en valeur absolue : $i = i_a = |i_c|$.
- La d.d.p. ΔE à appliquer pour obtenir une électrolyse de courant i est :

$$\Delta E = E_{\text{anode}}^{\text{eq}} + E_{\text{cathode}}^{\text{eq}} + \eta_a - \eta_c + \underset{\substack{\text{chute} \\ \text{ohmique}}}{Ri}.$$

- Il faut connaître les courbes de polarisation sur différentes électrodes avant de mettre en œuvre une électrolyse. On peut ainsi constater où se trouvent les surtensions minimales et quelles sont les réactions parasites qui se produisent.
- Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc en milieu sulfurique :



Caractéristiques

$\Delta E(\text{électrolyse}) \approx 3,5 \text{ V}$.

Densité de courant :

$j \approx 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Intensité : 115 000 A.

En pointillé, la réduction parasite : $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$.

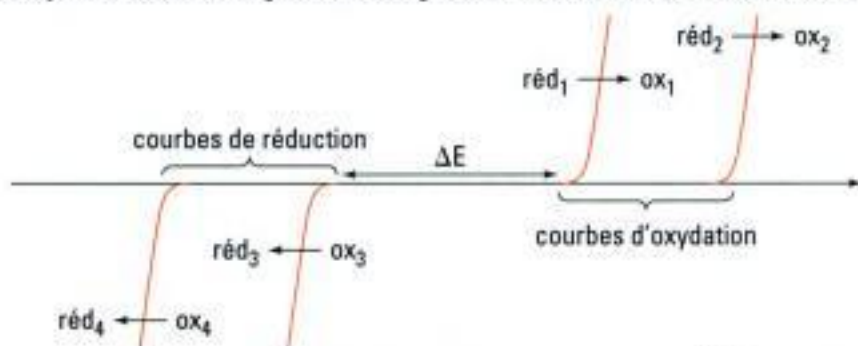
Mise en œuvre

Méthode

Comment déterminer les résultats d'une électrolyse connaissant les courbes intensité-potentiel du système ?

→ Savoir faire

- 1 Reconnaitre sur les courbes $i = f(E)$ les systèmes lents et les systèmes rapides lorsque ces courbes sont données ou construire les courbes $i = f(E)$ avec les données de l'énoncé (s'il existe une surtension on a un système lent, sinon le système est rapide).
- 2 Vérifier quelles sont les parties des courbes à utiliser : en oxydation ou en réduction selon la nature des espèces présentes dans la solution et des électrodes.
Simplifier le diagramme des courbes $i = f(E)$.
- 3 Repérer les deux demi-réactions se produisant lors de l'électrolyse :
 - elles correspondent au ΔE le plus faible ;
 - la courbe d'oxydation est à un potentiel supérieur à celui de la courbe de réduction.



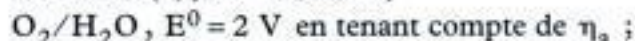
- 4 Écrire la réaction d'électrolyse, ici en appliquant le 3 : $\text{réd}_1 + \text{ox}_3 \xrightarrow{ne^-} \text{réd}_3 + \text{ox}_1$.
- 5 Faire les applications quantitatives découlant de la réaction d'électrolyse.

Exemple : $n(\text{réd}_3) = n(\text{ox}_1) = \frac{I \Delta t}{nF}$.

→ Application

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse acide de sulfate de cuivre entre électrodes de graphite.

a) Sachant que les espèces électroactives correspondent aux couples :



tracer les courbes de polarisation.

b) Simplifier ces courbes en tenant compte des espèces réellement présentes dans la solution.

c) Quelle est la réaction d'électrolyse ?

L'électrolyse est effectuée sous une intensité constante de 2,0 A. La solution initiale, de volume 100 mL, contient 10^{-2} mole d'ions Cu^{2+} et 0,1 mole d'ions H^+ .

d) Quelle est la durée de dépôt du cuivre ?

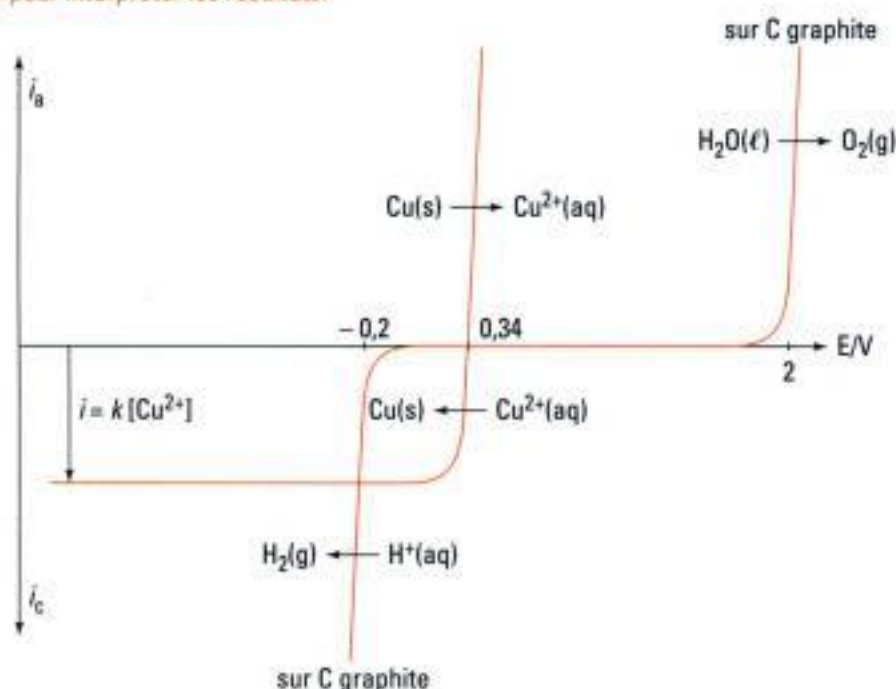
e) Donner, lorsque le dépôt de cuivre est terminé, l'allure des courbes $i = f(E)$ du nouveau système ; en déduire la nouvelle réaction d'électrolyse.

Solution

- a) ● Réactions d'oxydation : $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.
 Réactions de réduction : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$; $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$.

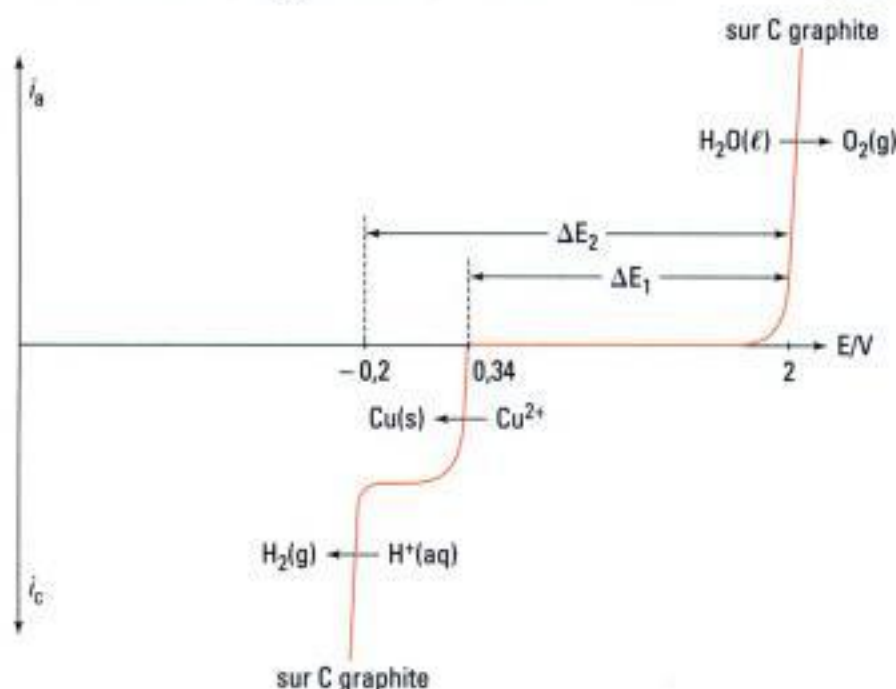


Lors de la construction des courbes $i = f(E)$, si les valeurs de E^{eq} des différents couples ne sont pas données, utiliser les valeurs $E_{\text{ox/réd}}^0$ (en tenant compte des surtensions s'il y a lieu) car cette approximation est souvent suffisante pour interpréter les résultats.



La vague $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ (réduction) est limitée par la diffusion des ions Cu^{2+} dans la solution. Mais les vagues $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$ (oxydation) et $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ (réduction), dues au solvant, ne sont pas concernées par ce phénomène : elles sont illimitées (pas de plateau).

- b) ● La solution contient Cu^{2+} , H_2O et H^+ ; donc l'allure des courbes $i = f(E)$ est la suivante :

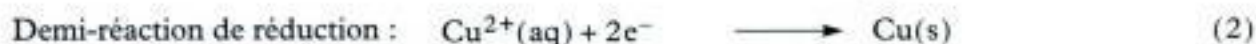
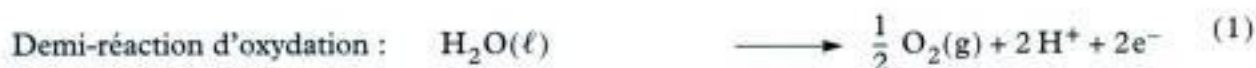




On obtient cette courbe en faisant la « somme » des courbes d'électrolyse.

c) Première réaction d'électrolyse :

⊕ $\Delta E_1 < \Delta E_2$, d'où :



⊕



d) Bilan quantitatif de la réaction d'électrolyse :

⊕ $n_{\text{Cu}} = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} \Rightarrow \Delta t = \frac{2 \mathcal{F}}{I} n_{\text{Cu}}$

$$\Delta t = \frac{2 \times 96\,500 \times 10^{-2}}{2,0}$$

$\Delta t = 965 \text{ s}$: le cuivre se dépose pendant 965 s.

e) Lorsque tout le cuivre est déposé, on assiste aux dégagements gazeux :

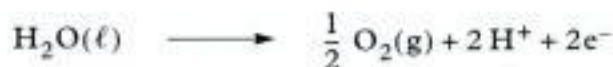
- de dioxygène au contact de l'anode (oxydation) ;
- de dihydrogène au contact de la cathode en cuivre (réduction).

⊕ La solution contient H^+ et H_2O , d'où :



La cathode est recouverte de cuivre, il n'y a pas de surtension de dégagement du dihydrogène sur ce métal.

⊕ Demi-réaction d'oxydation :



Demi-réaction de réduction :



⊕



Exercices

Données numériques utiles pour les exercices :

$$- E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} ;$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 - 0,059 \text{ pH} ; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V} ;$$

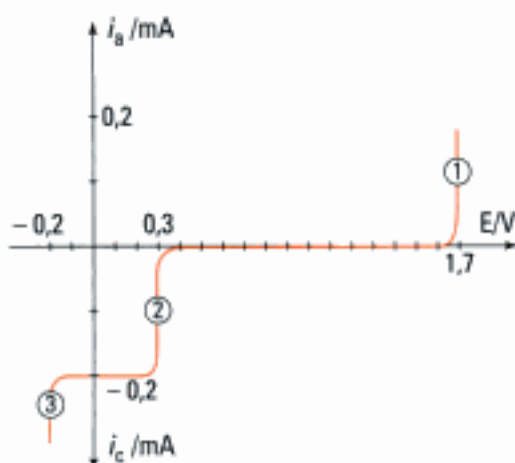
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V} .$$

$$- \text{Constante de Faraday : } \mathcal{F} = 96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Vrai ou faux ?

Ex. 1 Système Cu^{2+} , H_2O , H^+

Courbes de polarisation :



La solution initiale est à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , à $\text{pH} = 0$ et $V = 100 \text{ mL}$. Ces courbes sont obtenues sur une électrode de travail en platine.

a) Les vagues ① et ③ correspondent respectivement à la réduction et à l'oxydation du solvant.

b) La surtension anodique est voisine de $0,5 \text{ V}$.

c) Le palier de la vague ② est dû à la diffusion des ions Cu^{2+} .

d) Avec une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , le courant cathodique de diffusion serait de $0,1 \text{ mA}$.

e) L'électrolyse ne commence que pour $\Delta E \geq 1,4 \text{ V}$.

f) L'électrolyse dure 15 minutes avec une intensité égale à $0,02 \text{ A}$; on recueille $5,9 \text{ mg}$ de cuivre.

Donnée : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Niveau 1

Utilisation des diagrammes E – pH

Ex. 2 Hydrométallurgie de l'uranium

Le minerai d'uranium est l'uranite $\text{UO}_2(\text{s})$ ou la pechblende $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$. La lixiviation du minerai par

l'acide sulfurique en présence de fer(III) permet d'obtenir le sulfate d'uranyle UO_2SO_4 .

a) Quels sont les nombres d'oxydation entiers de l'uranium dans ces deux minerais ?

b) Quelle est l'équation bilan de la réaction de l'uranite sur le sulfate de fer(III) ?

c) Dans une solution aqueuse de U^{4+} à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, maintenu à $\text{pH} = 0$, on verse une solution aqueuse d'ions Fe^{3+} à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Écrire l'équation bilan de la réaction, calculer sa constante.

d) On mélange : 25 mL de H_2SO_4 à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 mL d'ions Fe^{3+} à $0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 mL d'ions U^{4+} à $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 25 mL d'eau.

Calculer les concentrations à l'équilibre. Quel est le potentiel E de la solution par rapport à l'ECS ?

Données : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,68 \text{ V}$ en milieu sulfurique ;

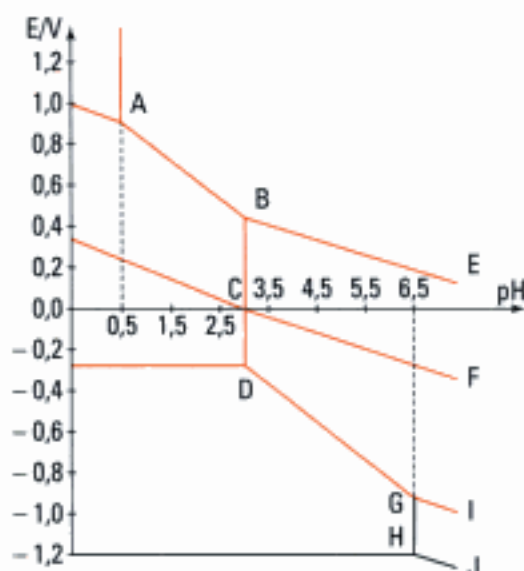
$$E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V} ;$$

$$E_{\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})/\text{U}^{4+}(\text{aq})}^0 = 0,27 \text{ V} .$$

Ex. 3 Utilisation du diagramme E-pH du vanadium

On étudie dans cette partie quelques propriétés du vanadium et de ses dérivés. On fournit pour cela quelques données utiles et le tracé en milieu acide du diagramme simplifié : potentiel apparent $E = f(\text{pH})$ du vanadium $\text{V}(\text{s})$ associé aux espèces solubles dans l'eau : V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ (chacune à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à leurs hydroxydes solides, repérés respectivement par (I), (II), (III), (IV).

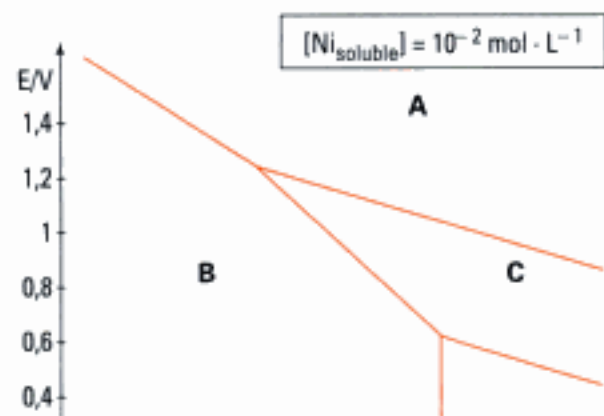
On prendra : $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.



Hidden page

Ex. 6 Le diagramme E-pH du cuivre à 25 °C

Représenté ci-dessous, le diagramme est relatif aux espèces : Cu(s) , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$, CuO(s) , $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{s})$ pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence.
- Justifier sur deux exemples le choix de l'emploi du terme « prédominance » ou « existence ».
- Justifier les valeurs des pentes des segments séparant les domaines respectifs des espèces du cuivre(II) et du cuivre(III).
- Écrire les équilibres entre les espèces dont les domaines sont séparés par des verticales.
- Calculer la valeur de la constante de l'équilibre correspondant à la verticale d'équation $\text{pH} = 4$.
- Sachant que

$$E^0(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2,3 \text{ V}$$

et que $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$,

en déduire $E^0(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^+)$.

g) Tracer la droite représentant les variations du potentiel du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

h) Quelle réaction observe-t-on avec les ions Cu^{3+} à $\text{pH} = 0$?

Cette réaction n'est pas observée à froid. Pourquoi ?

Électrolyses

Ex. 7 Préparation du nickel par électrolyse

Une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} est électrolysée entre deux électrodes en graphite. Le pH est maintenu à 0.

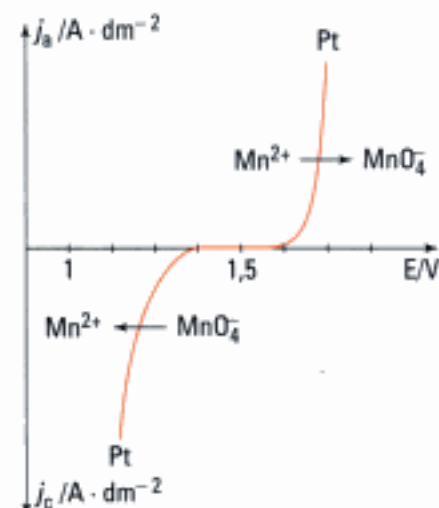
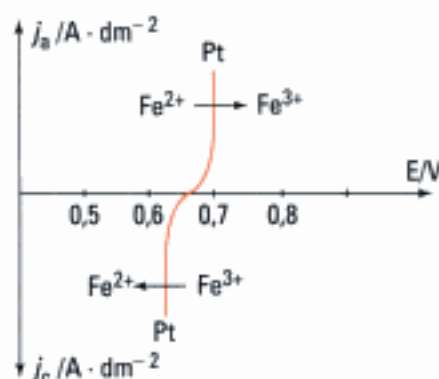
- Quelles sont les demi-réactions se produisant sur chaque électrode ?
- Quelle est la principale réaction parasite ?
- Quelle est l'enthalpie libre de la réaction d'électrolyse ?
- Quelle est la différence de potentiel théorique à appliquer en l'absence de surtension ?

Données :

Espèces	Ni	Ni^{2+}	H_2O
$\Delta_f G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-46,4	-237

Ex. 8 Courbes intensité-potentiel

Les deux figures suivantes proposent les courbes $j = f(E)$ des deux systèmes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.



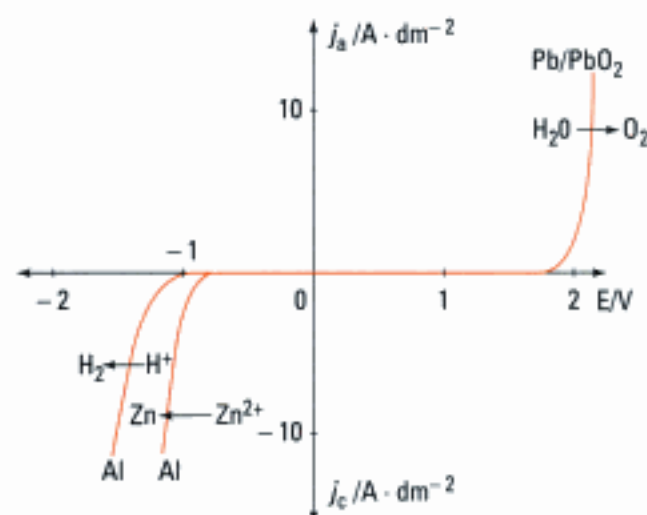
- L'un de ces systèmes est dit rapide, l'autre lent. Que veulent dire ces termes ? Quel est le système rapide ? le système lent ?
- Lors de l'électrolyse d'une solution de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, l'électrode de travail est à $0,6 \text{ V/ESH}$. Quelle est la réaction électrochimique qui se produit sur l'électrode de travail ? sur la contre-électrode ?
- La surtension de dégagement de dioxygène étant voisine de $0,8 \text{ V}$, quelle est la valeur minimale de la d.d.p. à appliquer ?

Ex. 9 Préparation industrielle du zinc

En vous aidant des courbes $j = f(E)$, préciser les points suivants :

- Quelle est la réaction électrochimique concurrente du dépôt de zinc ?
- Que se passe-t-il pour de faibles densités de courant ?

- c) Industriellement, on a dans la cellule une densité de courant voisine de $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Quelles sont alors les valeurs de la surtension anodique et de la surtension cathodique ?
- d) La chute ohmique de tension due aux électrodes et à l'électrolyte étant d'environ 200 mV, quelle tension faut-il appliquer aux bornes de la cellule ?



Ex. 10 Obtention du cuivre

Les principaux minerais oxygénés du cuivre sont la malachite CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, l'azurite 2CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et la cuprite Cu_2O . Ces minerais sont broyés puis traités par lixiviation à l'acide sulfurique. Les solutions obtenues sont traitées par cémentation à l'aide de déchets d'acier.

Les solides obtenus sont séchés, fondus à l'état liquide puis coulés sous la forme de plaques. Ces dernières sont plongées dans une solution concentrée de sulfate de cuivre et on réalise une électrolyse en utilisant comme contre-électrode de minces feuilles de cuivre pur à 99,95 %. Après électrolyse, les cathodes sont fondues à l'abri de l'air, on obtient ainsi du cuivre pur à 99,95 %.

- a) Quel est le but de la lixiviation ?
Quelles sont les réactions qui se produisent pendant cette opération ?
- b) Qu'obtient-on lors de l'addition d'acier dans les solutions ?
- c) Que contiennent les plaques brutes ?
- d) Quel est le principe de l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre ?
Donnée : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Les anodes sont constituées de plaques à 95,5 % de cuivre en masse ; on souhaite obtenir 5 000 kg de cuivre à 99,95 % à l'aide d'un courant d'électrolyse de 10^5 A .
- e) Quelle est la masse des anodes ?
- f) Quelle sera la durée de l'électrolyse ?

Ex. 11 Production de dichlore par le procédé de la cathode de mercure

a) On se propose de réaliser l'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse. Préciser les deux réactions en compétition à l'anode et les deux réactions en compétition à la cathode. Quel est le bilan d'électrolyse ? Estimer la tension minimale d'électrolyse, en supposant le bain maintenu en tampon acide ($\text{pH} = 4$, pour éviter la dismutation du dichlore), du seul point de vue thermodynamique.

b) Le procédé dit « au mercure » utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide. Le fond cathodique est incliné à 1 %, ce qui permet d'extraire les dépôts cathodiques (cathode dite « circulante », le mercure extrait étant ensuite recyclé).

D'après les surtensions cinétiques sur titane, données ci-dessous, tracer les courbes intensité-potential à l'anode et en déduire la réaction anodique.

c) Sachant que le mercure forme un amalgame de sodium, ce qui ramène le potentiel standard du couple Na^+/Na , désormais $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})$ à $-1,70 \text{ V}$, et d'après les surtensions cinétiques sur mercure, tracer les courbes intensité-potential à la cathode et déduire la réaction cathodique.

d) Écrire l'équation bilan de l'électrolyse et montrer graphiquement comment on peut estimer la tension d'électrolyse pour un courant d'intensité i fixée.

e) L'industriel applique en fait une tension de 3,9 V, pour une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Calculer la masse de sodium amalgamé en 1 heure par une nappe de mercure de section 200 cm^2 .

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Surtensions en volt : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ sur Ti : 1,6 ;
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ sur Hg : -1,6 ;
 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ sur Ti : 0,1.

Couples	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Cl_2/Cl^-	Na^+/Na
E^0/V	0	1,23	1,36	-2,71

(Polytechnique)

Ex. 12 Analyse des courbes $j = f(E)$ du manganèse

Présentées sur les figures a et b, les courbes $i = f(E)$ du manganèse correspondent à la densité de courant j en ordonnée et au potentiel de travail noté V_{ESH} , dont la valeur est rapportée à l'électrode standard à hydrogène.

1) Sur la figure a, l'électrode est en manganèse. L'étude (α) a été faite pour un électrolyte constitué par une solution de sulfate d'ammonium à $\text{pH} = 6$.

a) Déterminer les réactions correspondant aux vagues d'oxydation et de réduction.

b) L'électrolyte de l'étude (β) est maintenant une solution de sulfate de manganèse ajustée $\text{pH} = 6$ par une solution de sulfate d'ammonium.

Hidden page

Hidden page

Indications

Ex. 3

Faire correspondre l'hydroxyde et l'ion vanadium au même nombre d'oxydation.

Ex. 7

Écrire les différentes demi-équations possibles d'après leur potentiel standard, aussi bien pour l'oxydation que pour la réduction. On choisit dans un premier temps les deux demi-équations pour lesquelles la différence ΔE^0 est la plus faible.

Rappel : $\Delta_r G^0(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 8

Si, sur l'électrode de travail, il se produit une demi-réaction de réduction caractérisée par la densité de courant j_c , alors il se produit sur la contre-électrode, une demi-réaction d'oxydation avec une densité de courant j_a telle que : $j_a = |j_c| = j$, densité du courant d'électrolyse.

Ex. 9

- b) Les deux courbes de réduction sont pratiquement confondues aux faibles densités de courant.
- c) Faire une lecture approchée sur le schéma.

Ex. 10

Les ions Cu(I) ne sont pas stables en solution aqueuse en l'absence d'agent complexant : ils se dissolvent en ions Cu^{2+} et en cuivre solide.

- d) Il n'est pas nécessaire de tenir compte de surtensions éventuelles.

Ex. 11

- a) Ne tenir compte dans cette question que des données des potentiels standard.

- b) et c) Il faut faire intervenir les surtensions aux deux électrodes pour obtenir les courbes réelles de polarisation.

Ex. 12

Tenir compte de la nature de l'électrode pour interpréter les courbes de polarisation : en effet, le métal de l'électrode peut s'oxyder, ce qui donne une vague d'oxydation avant celle du solvant.

Ex. 13

- c) Tenir compte des densités de courant respectives dues à la réduction du proton et des ions Mn^{2+} lorsque $j_c = -3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Solutions des exercices

Vrai ou faux ?

Exercice 1

a) **Faux** : la vague ① correspond à l'oxydation du solvant : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.

La vague ③ correspond à la réduction du solvant : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$.

b) **Vrai** : dans une solution à $\text{pH} = 0$, le potentiel d'oxydation du solvant est $E = 1,23 \text{ V}$, or l'oxydation commence aux environs de $1,7 \text{ V}$, soit : $\eta_a = 1,7 - 1,23 = 0,47 \text{ V}$.

c) **Vrai** : la vitesse de la réaction de réduction des ions Cu^{2+} en $\text{Cu}(\text{s})$ n'est pas limitée par la vitesse de transfert de charge à l'électrode mais par la vitesse de diffusion des ions Cu^{2+} à l'électrode.

Le courant de diffusion vaut $0,2 \text{ mA}$: il est compté négativement car il s'agit d'un courant de réduction.

d) **Faux** : le courant de diffusion est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive dans la solution :

$$|i_{\text{red}}| = k_{\text{Cu}^{2+}} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{sol}}.$$

Donc, si la concentration en ion Cu^{2+} double, il en est de même pour $|i_{\text{red}}|$.

e) **Vrai** : pour avoir un dégagement de dioxygène à l'anode et un dépôt de cuivre à la cathode, il faut que la d.d.p. appliquée entre les deux électrodes soit supérieure ou égale à $1,7 - 0,3 = 1,4 \text{ V}$.

f) **Vrai** : $m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} M(\text{Cu}) = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} M(\text{Cu}) = \frac{0,02 \times 15 \times 60 \times 63,55}{2 \times 96\,484} = 5,93 \text{ mg}$.



L'égalité liant n_{Cu} à I , Δt et \mathcal{F} a été vue en Terminale S.

Exercices de niveau 1

Exercice 2

a) Dans UO_2 , l'élément uranium est au n.o. (+IV) ;

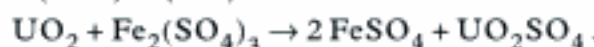
dans U_3O_8 , on trouverait :

$$\text{n.o. (U)} = \frac{16}{3}.$$

En fait, U_3O_8 correspond à l'association UO_2 , 2UO_3 .

Il y a donc de l'uranium au n.o. (+IV) et au n.o. (+VI).

b) Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction car le n.o. de l'uranium passe de (+IV) à (+VI), celui du fer passant de (+III) à (+II) :



Hidden page

Hidden page

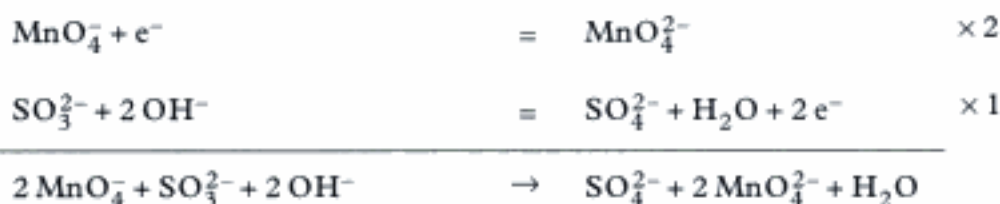
Hidden page

Hidden page

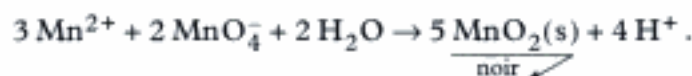
- c) MnO_4^- et H_2O ont des domaines **disjoints** : MnO_4^- oxyde lentement l'eau avec formation de $\text{MnO}_2(\text{s})$ et dégagement de dioxygène :



- d) En milieu fortement basique, les ions permanganate MnO_4^- (violet) sont réduits en ions manganate MnO_4^{2-} (vert) :



- e) Il s'agit de la réaction classique de **médiamutation** :



Exercice 5

- a) $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{FeO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ (1)
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = 2 \text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$ (2)



Ces réactions se produisent entre corps purs, donc leurs affinités chimiques sont égales à leurs affinités chimiques standard.

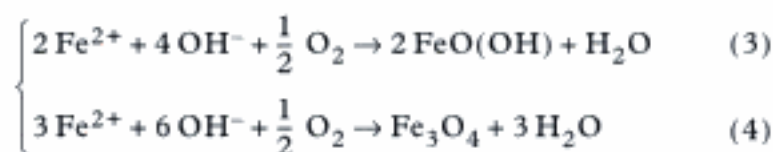
$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_1^0 = \Delta_f G^0[\text{Fe}(\text{OH})_3] - \Delta_f G^0[\text{FeO}(\text{OH})] - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = +36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2^0 = \Delta_f G^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f G^0[\text{FeO}(\text{OH})] = +13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

\mathcal{A}_1 et \mathcal{A}_2 sont positives, ces deux réactions se produisent dans le **sens** (1) jusqu'à la disparition du réactif limitant.

La goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ est l'espèce la plus stable.

- b) Domaines de prédominance : (I) : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; (II) : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.
 Domaines d'existence : (III) : $\text{Fe}(\text{s})$; (IV) : $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$; (V) : $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$.
 c) La solution de soude contient toujours du dioxygène dissous, d'où les deux réactions possibles :



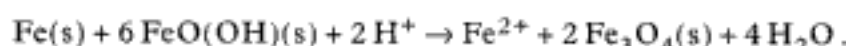
$$\begin{aligned} \mathcal{A}_3^0 &= 2\Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) + 4\Delta_f G^0(\text{HO}^-) + \frac{1}{2} \Delta_f G^0(\text{O}_2) - 2\Delta_f G^0[\text{FeO}(\text{OH})] - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_4^0 &= 3\Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) + 6\Delta_f G^0(\text{HO}^-) + \frac{1}{2} \Delta_f G^0(\text{O}_2) - \Delta_f G^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 3\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

- d) $\text{Fe}(\text{s})$ est le réducteur le plus fort ; $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$ est l'oxydant le plus fort, mais plusieurs réactions sont possibles selon le pH de la solution.

* pH compris entre 1,5 et 6,5 : $\text{Fe(s)} + 2 \text{FeO(OH)(s)} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

* pH compris entre 6,5 et 8,5 :



* pH > 8,5 : $\text{Fe(s)} + 8 \text{FeO(OH)(s)} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}$.

e) * **Couple $\text{FeO(OH)(s)}/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$:**



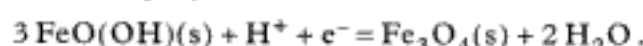
$$E_1 = E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) - 0,059 \times \frac{3}{1} \times \text{pH}.$$

Détermination de E_1^0 : $E_1^0 = -\frac{1}{3} (\Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) + 2 \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^0(\text{FeO(OH)}))$.

$$E_1^0 = 0,653 \text{ V} ; \text{ avec } [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

d'où : $E_1 = 1,00 - 0,177 \text{ pH}$ (en V).

* **Couple $\text{FeO(OH)(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$:**



$$E_2 = E_2^0 - 0,059 \text{ pH}.$$

Détermination de E_2^0 : $E_2^0 = -\frac{1}{3} (\Delta_f G^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 2 \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - 3 \Delta_f G^0(\text{FeO(OH)}))$.

$$E_2^0 = 0,02 \text{ V} ; \text{ d'où : } E_2 = 0,02 - 0,059 \text{ pH} \text{ (en V).}$$

Exercice 6

a) **F** : Cu(s) ; **C** : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; **A** : $\text{Cu}^{3+}(\text{aq})$;

E : $\text{Cu}_2\text{O(s)}$; **D** : CuO(s) ; **B** : $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{s})$.

On part de **F** qui est du cuivre (0).

b) **Prédominance** : de part et d'autre de la frontière, on trouve les deux espèces solubles formant un couple rédox.

Exemple : le couple $\text{Cu}^{3+}(\text{aq})/\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

Sur la frontière : $[\text{Cu}^{3+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc $E = 2,3 \text{ V}$.

Pour $E = 2,2 = 2,3 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{3+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$ avec $[\text{Cu}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

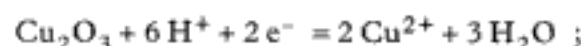
$$\text{on trouve : } \begin{cases} [\text{Cu}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}^{2+}] = 98 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

Existence : une espèce n'existe pas avant ou après une valeur limite du pH.

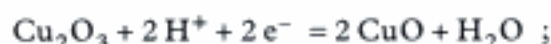
Par exemple, avant $\text{pH} = 4$, il n'y a pas de CuO(s) . Le domaine d'existence de CuO(s) est pour $\text{pH} \geq 4$.

c) Il s'agit des frontières entre Cu^{3+} et Cu^{2+} ; Cu_2O_3 et Cu^{2+} ; Cu_2O_3 et CuO .

$\text{Cu}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$; pas d'influence du pH, pente nulle.

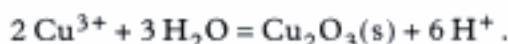


$$\text{pente} : -0,059 \times \frac{6}{2} = -0,177 \text{ V/pH}.$$



$$\text{pente} : -0,059 \times \frac{2}{2} = -0,059 \text{ V/pH}.$$

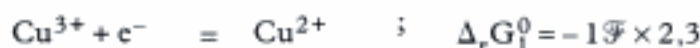
d) Ce sont les couples $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$.



$$\text{e) } K_R = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(10^{-4})^2}{1} = 10^{-8}.$$

f)  À la demi-équation $\text{ox} + n \text{e}^- = \text{red}$, on associe : $\Delta_r G^0 = -n \mathcal{F} E^0$.

On combine les $\Delta_r G^0$ comme les demi-équations.



$$\text{Or } \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 ; \text{ d'où : } E_3^0 = \frac{2,3 + 0,17}{2}.$$

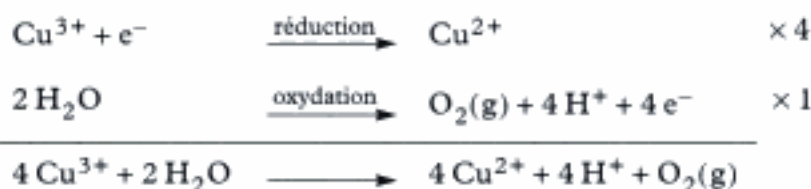
$$E_3^0(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^+) = 1,24 \text{ V}.$$

g) Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$: il s'agit de la droite correspondant à la demi-équation :



et d'équation : $E = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$ (en V).

h) Quel que soit le pH, $\text{Cu}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ont des domaines de prédominance disjoints, il y a donc réaction totale entre Cu^{3+} et H_2O :



Bien que thermodynamiquement favorisée $\left(\log K_R = (2,3 - 1,23) \times \frac{4}{0,059} = 72,5 \right)$, cette réaction subit un **blocage cinétique à froid**, et elle ne se produit pas à vitesse appréciable.

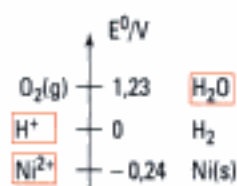
Exercice 7

a) • Calcul de $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$.



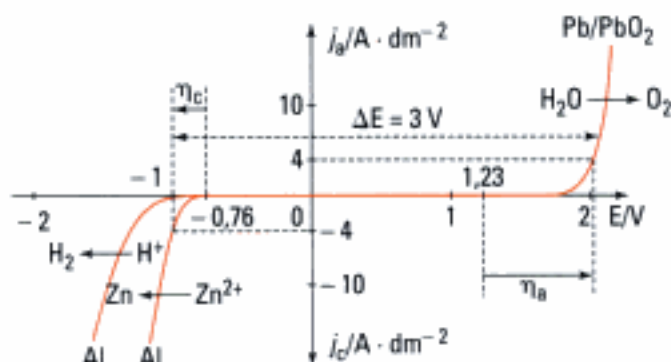
$$\text{D'où : } E^0 = -\frac{1}{2 \mathcal{F}} [-\Delta_r G^0(\text{Ni}^{2+})] = \frac{-46\,400}{2 \times 96\,484}.$$

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,24 \text{ V}.$$



Hidden page

- c)  Comme le montre la figure, on détermine les valeurs des surtensions en mesurant la différence entre le potentiel correspondant à une densité de courant de $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ et le potentiel standard du couple considéré.

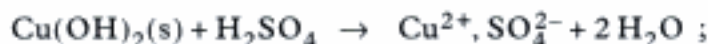


On détermine : $\eta_a = 0,77 \text{ V}$ et $\eta_c = -0,24 \text{ V}$ (estimation faite avec les E^0).

- d) Pour réaliser l'électrolyse sous une densité de courant de $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, il faut appliquer entre les deux électrodes une tension minimale de 3 V (cf. figure ci-dessus). En tenant compte de la chute ohmique de 200 mV , on devra appliquer une tension de $3 + 0,2 \text{ V} = 3,2 \text{ V}$ entre les bornes de la cellule.

Exercice 10

- a) La lixiviation par l'acide sulfurique permet de faire passer en solution sulfurique les cations du minéral.

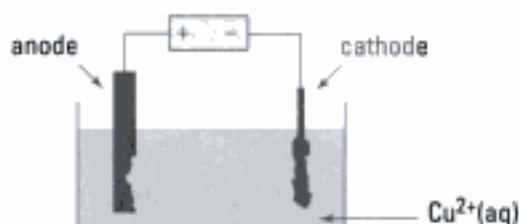


Les ions cuivre(I) se dismutent en solution aqueuse en $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu}(\text{s})$.

- b)



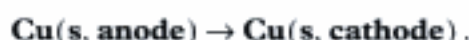
- c) Les plaques brutes contiennent du **cuivre impur incluant du fer en excès et d'autres éléments réducteurs**.
d) Principe de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre : l'anode est en cuivre relativement impur.



Il s'agit du **procédé à anode soluble** (cf. chapitre 8).



Équation bilan de l'électrolyse :



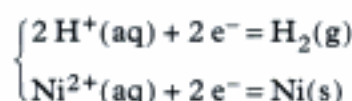
Hidden page

Hidden page

Exercices de niveau 2

Exercice 14

a) À la cathode de l'électrolyseur, se produisent deux réactions de réduction :

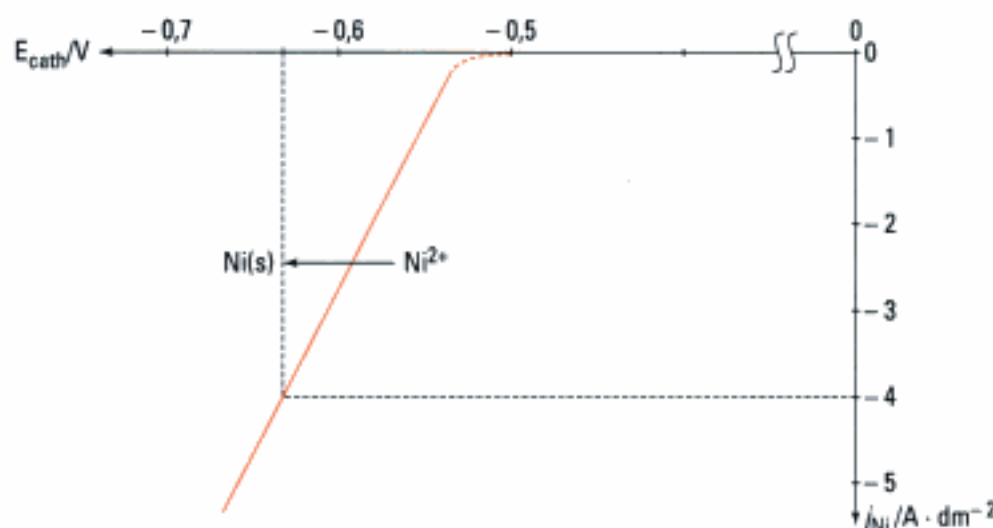


b) Par définition $\eta_{\text{c}} = E_{\text{cath}} - E_{\text{théorique}}$.

$$E_{\text{théorique}} = E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + 0,03 \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 \text{ V}.$$

$$\eta_{\text{Ni}} = E_{\text{cath}} - (-0,25) = -0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,31$$

$$E_{\text{cath}} = -0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,56.$$



c) $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V} \Rightarrow j_{\text{Ni}} = 4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

d) La densité de courant total étant égale à $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, le rendement cathodique du dépôt de nickel est égal à $r^+ = \frac{j_{\text{Ni}}}{j} = \frac{4}{5} = 80 \%$. Le rendement n'est pas égal à 100 %, car il y a aussi dégagement de dihydrogène.

e) $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$.

Pendant la durée Δt d'électrolyse : $m_{\text{Ni}} = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} M(\text{Ni})$.

Or $m_{\text{Ni}} = \rho V = \rho S e$ avec e épaisseur du dépôt sur la surface S .

La vitesse de déposition v_d est égale à $\frac{e}{\Delta t}$, soit :

$$\frac{e}{\Delta t} = \frac{I}{S} \times \frac{M(\text{Ni})}{2 \mathcal{F} \rho}, \text{ avec } \frac{I}{S} = j_{\text{Ni}}.$$

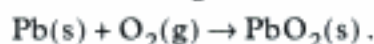
$$\text{D'où : } v_d = j_{\text{Ni}} \frac{M(\text{Ni})}{2 \mathcal{F} \rho}.$$

Application numérique : $v_d = 400 \times \frac{58,7 \cdot 10^{-3}}{2 \times 96\,484 \times 8\,900} = 1,37 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
soit $v_d = 8,2 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1} = 0,82 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Exercice 15

- 1) a)  L'oxygène se dégage à l'anode, il réagit d'abord avec le plomb avant de se dégager.

Le plomb est recouvert d'une couche de $\text{PbO}_2(\text{s})$ qui le passive :



- b)  On choisit les deux demi-réactions qui fournissent la ΔE la plus petite.

	E^0/V		À l'anode en plomb :
O_2	1,23	H_2O	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
Cu^{2+}	0,34	Cu	À la cathode en cuivre :
H^+	0	H_2	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

La réaction d'électrolyse est donc :



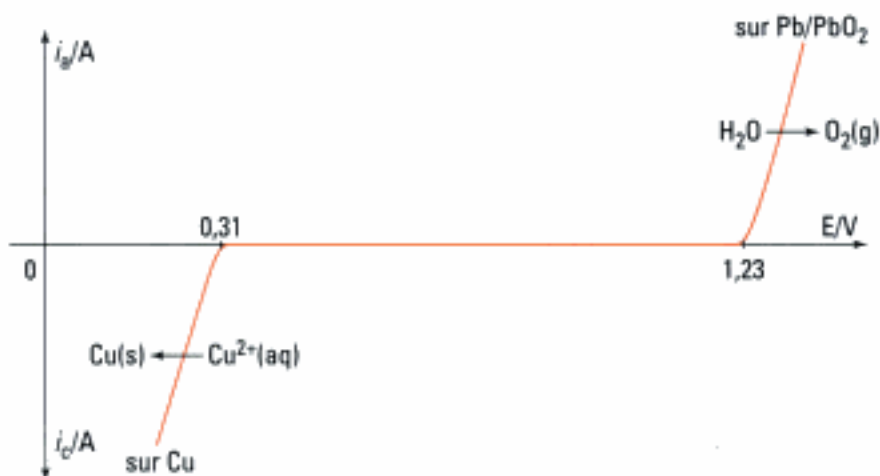
- c) $E(\text{anode}) = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ car $\text{pH} = 0$.

$$E(\text{cathode}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,0295 \log 0,1 = 0,31 \text{ V}.$$

$$\text{D'où : } \Delta E(\text{minimum}) = E(\text{anode}) - E(\text{cathode}) = 1,23 - 0,31 = 0,92 \text{ V}.$$

- d) Allure des courbes $i = f(E)$.

On doit tenir compte des vagues d'oxydation de l'eau en dioxygène à l'anode et de réduction de l'ion Cu^{2+} en cuivre à la cathode.



e) $n_{\text{Cu}} = \frac{10^6}{63,55} = 15\,735 \text{ mol}.$

Pour obtenir 1 Cu, il faut fournir $2\mathcal{F}$ coulomb, d'où $q = 2n_{\text{Cu}}\mathcal{F}$.

En tenant compte du rendement r ,

$$q' = 2n_{\text{Cu}}\mathcal{F} \times \frac{1}{r}; \text{ d'où } W = q'\Delta E.$$

Hidden page

Phénomènes de corrosion

Introduction

La corrosion des métaux correspond à l'ensemble des transformations qui permettent de les faire passer à l'état d'ions soit en solution, soit à l'état solide. Elle pose de graves problèmes tant sur le plan économique qu'industriel, en particulier la corrosion du fer : il s'agit en effet du métal le plus employé dans l'industrie sous la forme de fontes ou d'aciers. À part les aciers spéciaux, dits inoxydables, tous les composés du fer sont corrodés. On estime à l'heure actuelle que 20 % de la production mondiale d'acier sert à remplacer les installations corrodées, ce qui fait que chaque seconde, 2 000 kg d'acier passent à l'état de rouille $\text{Fe}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O}$.

Nous allons dans ce chapitre examiner les causes de la corrosion et proposer certaines solutions pour la réduire.

Plan du chapitre 8

A. Phénomènes de corrosion	238
1. Corrosion chimique	238
2. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel	239
3. Corrosion électrochimique	240
4. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel	241
B. Protection contre la corrosion	242
1. Protection cathodique	242
2. Protection par revêtement	244
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	246
Énoncés des exercices	250
Indications	253
Solutions des exercices	255

A. Phénomènes de corrosion¹

Definition 1

La **corrosion** d'un métal consiste en sa transformation en un ion hydraté dans le cas de l'utilisation de solutions aqueuses (**corrosion humide**) ou en oxyde solide, dans le cas d'une **corrosion sèche**.

1. La pollution atmosphérique est un facteur supplémentaire augmentant la corrosion chimique par l'existence de pluies à caractère acide.

A.1. Corrosion chimique¹

Exposés à l'air, sous l'action conjuguée de l'oxygène, des oxydes de soufre et d'azote produits par les combustions de différents combustibles, les métaux se recouvrent d'une couche d'oxyde. Deux cas sont possibles :

- la couche d'oxyde forme une pellicule protectrice sur le métal, dans ce cas le métal ne subit pas d'oxydation ultérieure, c'est le cas de l'aluminium, du nickel et du chrome.
- la couche d'oxyde est poreuse, elle n'empêche pas l'oxydation en profondeur du métal, c'est le cas du fer.

A.1.1 – Corrosion humide du fer

• Expérience

Déposons une goutte d'eau salée² à la surface d'une plaque de fer préalablement décapée et observons les phénomènes qui se produisent lentement : apparition au centre de la goutte d'une couleur rouille caractéristique de l'hydroxyde de fer(III) : $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, ou de rouille : $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

• Interprétation

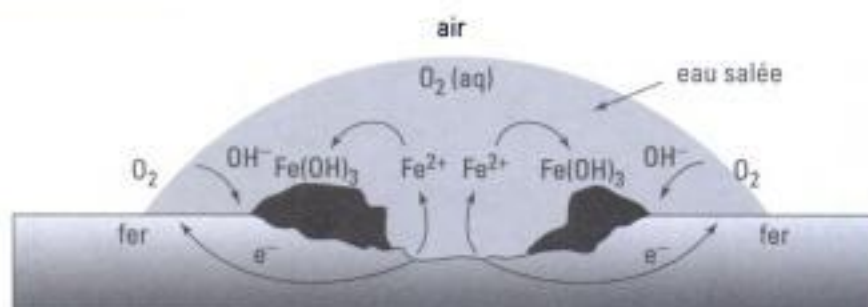
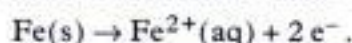


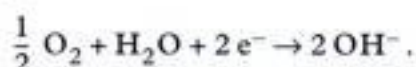
Fig. 1 – Corrosion par aération différentielle.

Il faut envisager deux demi-équations d'oxydoréduction.

À l'intérieur de la goutte, où la concentration en dioxygène est faible, le fer tend à passer dans la solution sous la forme d'ions fer(II) :



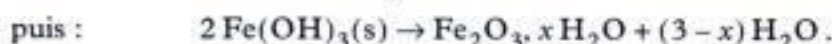
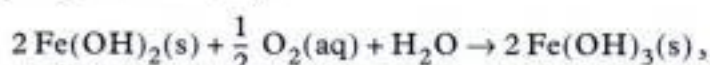
Les électrons, libérés par cette réaction, vont réduire le dioxygène dissous à l'interface air-eau salée :



Le milieu conducteur permet la migration des ions :



L'hydroxyde de fer(II) n'est pas stable en solution aqueuse aérée, il se transforme en hydroxyde de fer(III) :



2. Le chlorure de sodium rend la solution plus conductrice : c'est une situation fréquente pour les habitations des bords de mer qui reçoivent des embruns marins salés.

• Conclusion

La corrosion humide du fer conduit à la formation de rouille grâce à deux demi-réactions d'oxydoréduction.

A.1.2 – Autres exemples pratiques

1. Cas des poteaux soutenant un ponton surplombant l'eau.

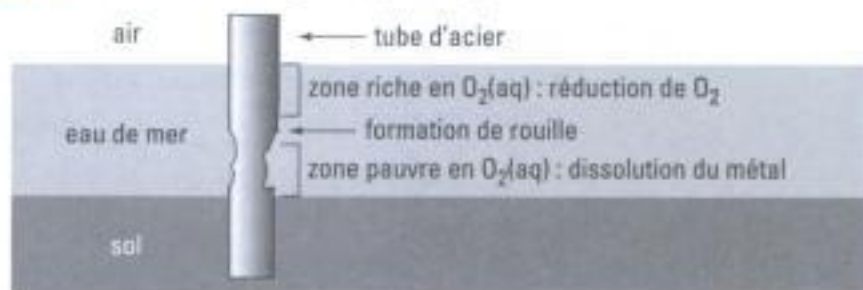


Fig. 2 – Cas d'une tige de fer enfoncée dans le sol et recouverte d'eau salée¹.

2. Cas de toutes les canalisations enterrées traversant des sols différents.



Fig. 3 – Corrosion d'une canalisation enterrée dans de l'argile².

3. La réduction du dioxygène et l'oxydation du fer se produisent à des endroits différents. Cela est l'équivalent d'une pile, où oxydation et réduction ont lieu dans deux compartiments différents, l'échange électronique se produisant par l'intermédiaire d'un conducteur extérieur.

4. Les électrons migrent du centre de la plaque vers sa périphérie pour réduire les molécules de dioxygène au contact du fer dans la solution. À la place du dioxygène, on peut envisager la réduction de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

5. Attention au positionnement des vagues d'oxydation et de réduction car dans une pile nous assistons à des phénomènes spontanés : la courbe d'oxydation est placée à un potentiel initial inférieur à celui de la courbe de réduction.

On obtient le potentiel d'équilibre en traçant $i_a = |i_c|$.

A.2. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel

Nous n'avons décrit les courbes intensité-potentiel que sous l'aspect d'une méthode pratique pour interpréter la formation des produits aux électrodes lors d'expériences d'électrolyse.

Ici, les faits expérimentaux montrent que des réactions spontanées se produisent au contact du métal : il s'agit de réactions se produisant dans des piles³.

A.2.1 – La pile d'Evans

Au contact du fer se produisent les deux réactions⁴ :

– oxydation du fer : $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; $E_1^0 = -0,44\text{ V}$.

– réduction du dioxygène : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$; $E_2^0 = 0,40\text{ V}$.

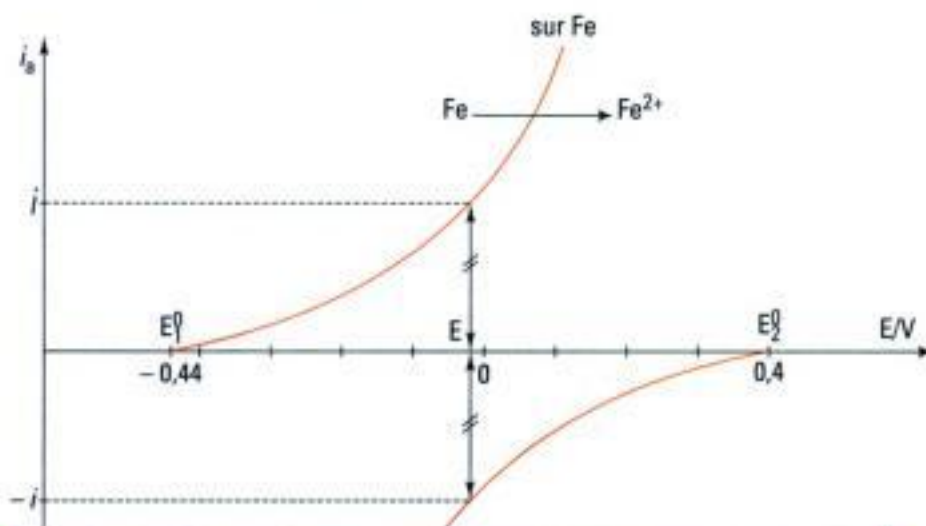


Fig. 4 – Courbes intensité-potentiel permettant d'expliquer le fonctionnement de la pile d'Evans⁵.

Observons l'allure des courbes intensité-potentiel.

- Il faut remarquer la **disposition relative des deux courbes**. La **vague d'oxydation se produit à un potentiel plus faible que la vague de réduction** : ceci est caractéristique d'une **pile électrochimique**.
- Les deux réactions se produisent sur la même électrode dont le potentiel est E par rapport à la solution.
- La réaction globale s'effectue avec une vitesse v caractérisée par l'intensité i telle que $i_a = |i_c| = i$.

A.2.2 – Généralisation

Propriété 1

La corrosion chimique d'un métal, dans les cas présentés, est due à la réduction du dioxygène dissous (provenant de l'air) et à l'oxydation du métal.

On peut symboliser ceci par la cellule électrochimique suivante¹ :

¹ Les deux compartiments, séparés par une paroi poreuse, contiennent la même solution électrolytique de NaCl.

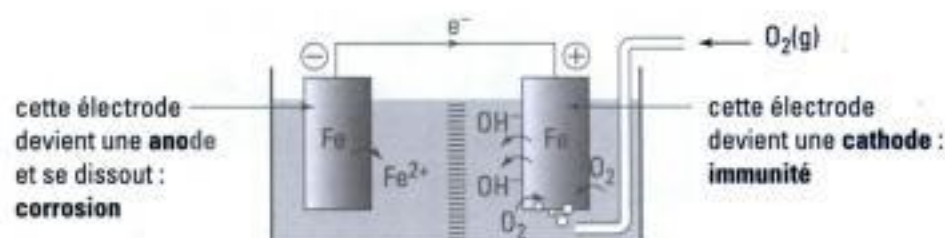


Fig. 5 – Principe d'une cellule d'aération différentielle.

A.3. Corrosion électrochimique

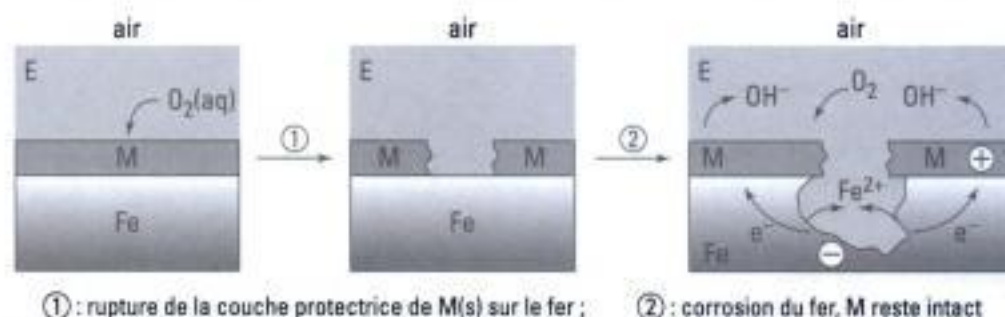
Nous réservons cette appellation aux phénomènes de corrosion existant au contact de **deux métaux différents plongés dans la même solution électrolytique**. Là encore, la corrosion intervient par suite de la **formation de piles locales**.

Nous allons distinguer deux exemples rapportés à un dépôt métallique sur du fer.

A.3.1 – Métal M déposé moins réducteur que le fer

Une rupture de la couche du métal M met à nu le fer au contact de la solution électrolytique E (fig. 6). Le fer, plus réducteur que le métal M², est ensuite corrodé.

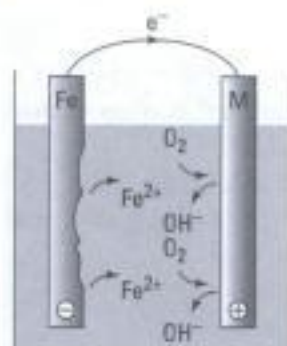
$$E_{M^{n+}/M}^0 > E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ V/ESH} ; \text{corrosion de Fe, M reste intact.}$$



① : rupture de la couche protectrice de M(s) sur le fer ; ② : corrosion du fer, M reste intact

Fig. 6 – Cas du dépôt d'un métal moins réducteur que le fer.

1. $E_{M^{n+}/M}^0 > -0,44 \text{ V}$

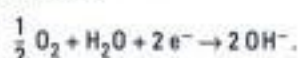


Le fer constitue l'anode de la pile locale : il se corrode par formation d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Au pôle \ominus :

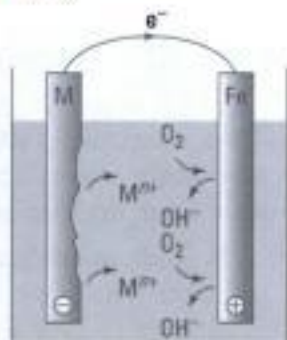


Au pôle \oplus :



2. Les deux métaux étant en contact, ils ont le même potentiel. Le fait que l'on ait $i_{\text{corr}} = i_a = |i_c|$ permet de déterminer i_{corr} graphiquement et d'en déduire E_{corr} .

3. $E_{M^{n+}/M}^0 < -0,44 \text{ V}$



Le fer constitue la cathode de la pile : à sa surface se produit une réaction de réduction.

Au pôle \ominus :



Au pôle \oplus :



A.3.2 – Métal M déposé plus réducteur que le fer

Par rupture de la couche de M, le fer est mis en contact avec la solution électrolytique, c'est le métal le plus réducteur M (par exemple le zinc) qui est oxydé en M^{n+} alors que sur le fer a lieu la réduction du dioxygène (fig. 7).

$$E_{M^{n+}/M}^0 < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V/ESH} ; \text{corrosion de M, Fe reste intact.}$$

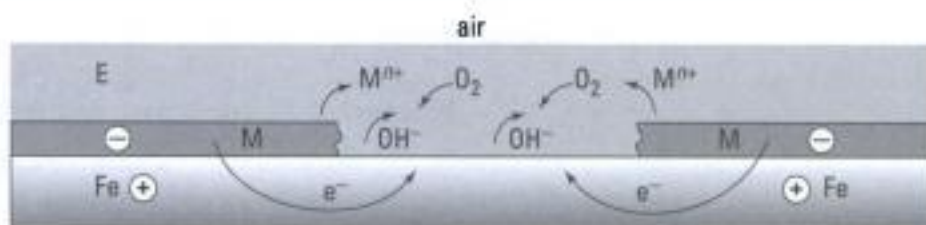


Fig. 7 – Cas du dépôt d'un métal plus réducteur que le fer.

A.4. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel

A.4.1 – Métal M déposé moins réducteur que le fer

Le fer s'oxyde : c'est l'anode de la pile¹, le pôle \ominus .

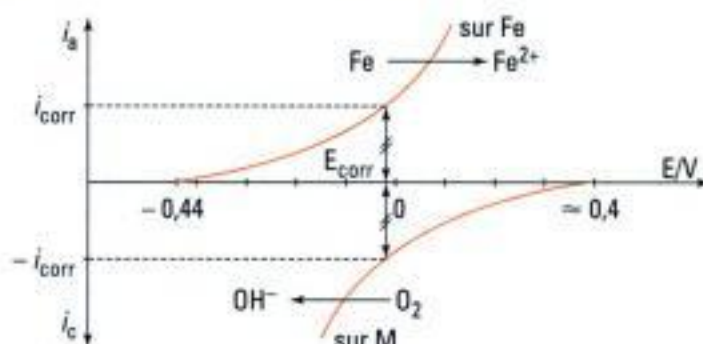


Fig. 8 – Courbes $i = f(E)$ montrant la corrosion du fer.

Les deux métaux sont en contact ; il y a donc court-circuit², ce qui développe une intensité de corrosion : $i_{\text{corr}} = i_a = |i_c|$.

A.4.2 – Métal M déposé plus réducteur que le fer

Le métal M joue le rôle de l'anode dans la pile obtenue, il se dissout sous la forme d'ions $\text{M}^{n+}(\text{aq})$ ³.

Le fer ne participe pas à la réaction : il est simplement l'électrode sur laquelle se produit la demi-réaction de réduction de l'oxygène dissous.

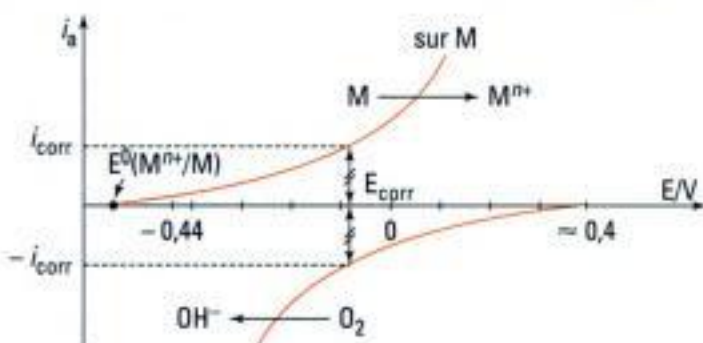


Fig. 9 – Courbes $i = f(E)$ montrant l'immunité du fer.

Hidden page

L'opérateur peut jouer soit de manière manuelle, soit de manière automatique sur la d.d.p. appliquée pour maintenir l'ouvrage à protéger dans sa zone d'immunité.

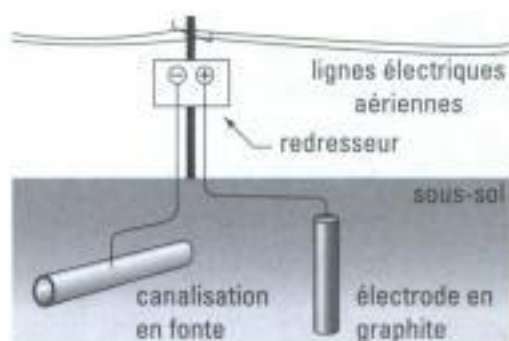


Fig. 10 – Protection cathodique d'une canalisation en fonte.

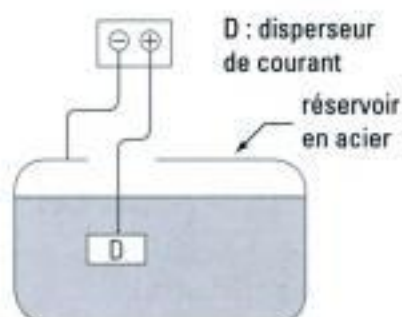


Fig. 11 – Protection cathodique d'une cuve métallique.

B.1.2 – Protection par anode sacrificielle

Un métal plus réducteur que le fer est en contact avec ce dernier. Ce système équipotentiel constitue une pile dont le métal, au pôle \ominus , est l'anode.

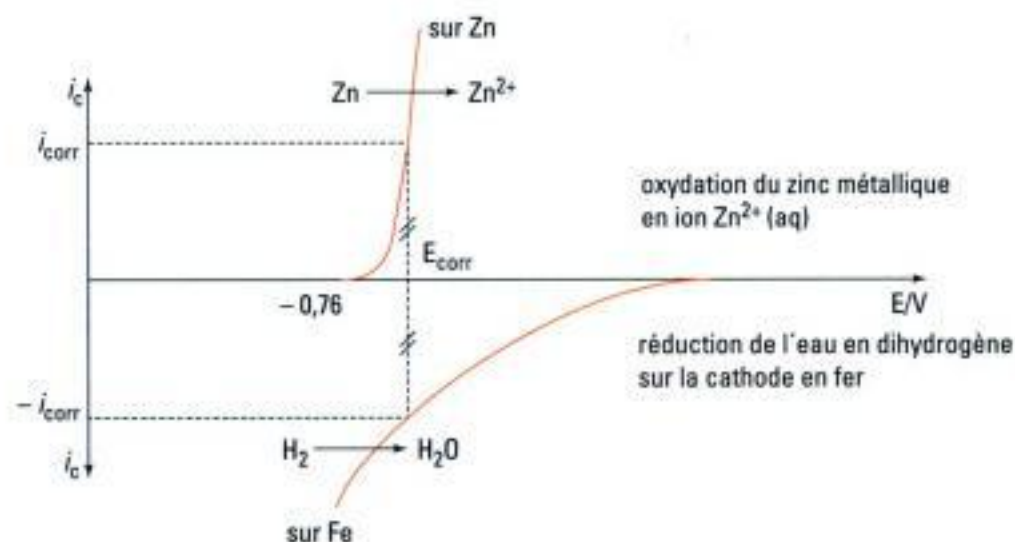
À l'anode : $M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + n e^-$.

Sur la cathode en fer : $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$;

ou $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$.

L'anode se dissout progressivement, alors que le fer est protégé.

Allure des courbes de polarisation correspondantes dans le cas d'une anode sacrificielle en zinc :



• **Anodes en zinc** : on utilise soit du zinc extra pur, soit des alliages préparés à partir de zinc à 99,995 %.

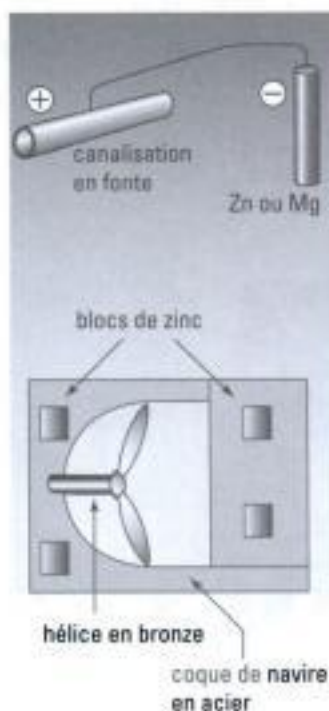


Fig. 12 – Utilisation d'anodes en zinc ou en magnésium pour protéger du fer.

Capacité des anodes : $780 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 consommation : $13 \text{ kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$;
 $\rho = 7\,130 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

• **Anodes en magnésium** : le métal est aussi très pur et les impuretés sont maintenues à des teneurs réduites : 0,003 % pour le fer ; 0,005 % pour le cuivre ; 0,1 % pour le silicium.

Capacité des anodes : $1\,400 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 consommation : $8 \text{ kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$;
 $\rho = 1\,900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

• **Anodes en aluminium** : de nombreux alliages sont disponibles commercialement et utilisés comme anodes dans l'eau de mer.

Capacité des anodes : $2\,900 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 consommation : $3,4 \text{ kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$;
 $\rho = 2\,600 \text{ à } 2\,750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La durée de vie des anodes dépend de leur capacité et de la surface de cathode qu'elles contrôlent.

B.1.3 – Aspect expérimental

Il est possible de tracer simultanément sur un même graphe les deux courbes de polarisation :

- l'une correspondant à l'oxydation du zinc en ions Zn^{2+} ;
- l'autre correspondant à la réduction de l'eau en dihydrogène sur le fer.

Ces deux courbes constituant le diagramme d'Evans sont reportées sur la figure 13.

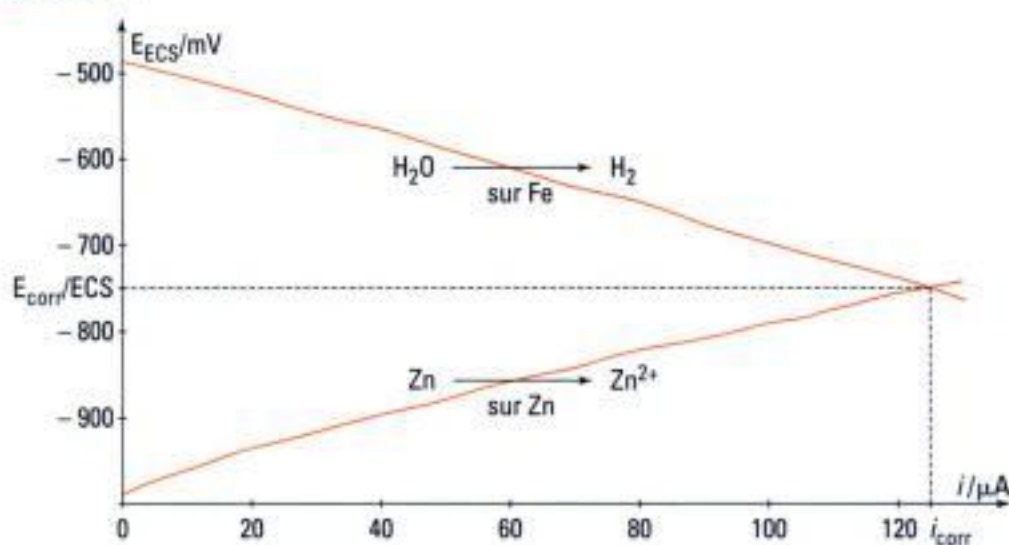


Fig. 13 – Diagramme d'Evans du couple Fe – Zn dans de l'eau de consommation courante.

Le courant de corrosion est obtenu à l'intersection des deux courbes de polarisation : $i_{\text{corr}} = 125 \mu\text{A}$.

Le potentiel des deux lames en court-circuit est alors $E_{\text{corr}} = -0,750 \text{ V/ECS}$, soit $-0,5 \text{ V/ESH}$.

B.2. Protection par revêtement

Alors que la protection cathodique laisse le métal à nu, le revêtement a pour principe d'empêcher des agents chimiques corrosifs d'atteindre le métal.

B.2.1 – Revêtement métallique

1. Dans le cas du zinc, on parlera d'**électrozingage**.

2. Dans le cas du zinc, on parlera de **galvanisation à chaud**.

3. Composés définis Fe-Zn : FeZn_{13} ; FeZn_7 ; FeZn_3 ; $\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$. Ces alliages sont plus durs que le zinc et le fer, mais fragiles et non déformables.

4. La surtension du dégagement de H_2 sur Zn(s) est encore plus élevée que sur l'acier.

Il est possible de déposer sur une pièce en fer de nombreux métaux, soit en utilisant la pièce en fer comme cathode dans une cellule d'électrolyse contenant l'ion M^{n+} dont on veut déposer le métal M sur le fer¹, soit en plongeant la pièce en fer dans un bain du métal M fondu².

* *Galvanisation à chaud*

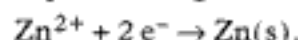
Le dépôt de zinc s'effectue en plongeant la pièce en acier dans un bain de zinc fondu, à une température supérieure à 420 °C. On ajoute au bain de zinc de 0,16 à 0,20 % en masse d'aluminium qui empêche la formation d'alliages Fe-Zn³ et qui donne après refroidissement une fine couche de l'alliage Fe_2Al_5 .

* *Électrozingage*

Le dépôt de zinc métallique est obtenu par électrolyse, la pièce d'acier jouant le rôle de cathode.

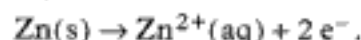
Le bain électrolytique contient de 30 à 40 g · L⁻¹ en ions Zn^{2+} sous forme de chlorure de zinc, il est maintenu à pH ≈ 5 vers 25 °C–40 °C.

Sur la pièce en acier reliée au pôle \ominus du générateur, on a la réaction :



La réaction parasite $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ne se produit plus dès que la pièce est recouverte d'une fine pellicule de zinc⁴.

À l'anode de l'électrolyseur, une anode en zinc fournit les ions Zn^{2+} :



B.2.2 – Revêtement non métallique

Il s'agit des peintures ou des films de matière plastique. On peut aussi utiliser dans les milieux corrosifs marins des revêtements à base de caoutchouc, de brai bitumineux, de brai époxy ou de peinture époxy pure.

B.2.3 – Transformation chimique superficielle

* **Phosphatation** ou **parkérisation** : elle est utilisée pour les carrosseries automobiles qui sont plongées dans une solution chaude de phosphate de zinc, de fer ou de manganèse. La fine couche de phosphate qui reste sur le métal est un bon support pour la peinture.

* **Passivation** : elle consiste à recouvrir le fer d'une fine pellicule d'oxyde Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 ; protection fragile par suite de la facile cassure de la couche superficielle qui remet le métal à nu.

Hidden page

Mise en œuvre

Méthode

Comment expliquer les phénomènes de corrosion à l'aide des courbes intensité-potentiel ?

→ Savoir faire

- ❶ Savoir interpréter une donnée expérimentale en écrivant les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction.
- ❷ Tracer sur le graphe $i - E$ les deux courbes d'oxydation et de réduction.
- ❸ Vérifier que le système étudié fonctionne comme une pile :
 E de la courbe d'oxydation < E de la courbe de réduction.
- ❹ Déterminer l'intensité du courant de corrosion lorsque les deux métaux sont au contact (court-circuit électrique).

→ Application

On réalise les expériences suivantes.

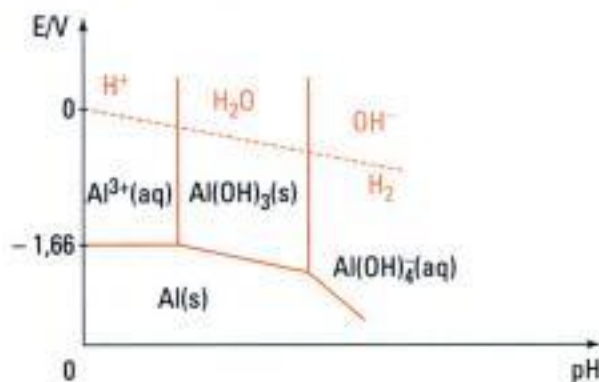
Expérience 1 : quand on trempe une plaque d'aluminium non décapée dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration égale à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l'attaque de celle-ci est très lente.

Expérience 2 : on décape la plaque d'aluminium en la frottant à l'aide d'un papier de verre, puis on plonge de nouveau la plaque dans la solution d'acide chlorhydrique précédente ; on observe une attaque un peu moins lente.

Expérience 3 : on touche, dans la solution acide, la plaque d'aluminium avec un clou en fer ; on observe un dégagement gazeux intense sur le clou, avec disparition progressive de l'aluminium.

Interpréter ces expériences.

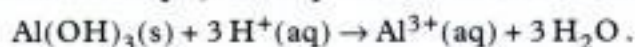
Données : le diagramme E-pH de l'aluminium.



Solution

• **Expérience n° 1** : l'aluminium non décapé est recouvert d'une couche d'hydroxyde d'aluminium protectrice.

Avant toute réaction électrochimique, il faut que l'acide dissolve cette couche :



Le métal est alors mis à nu et la corrosion peut se produire.

- ❶ La plaque d'aluminium sert à la fois d'anode et de cathode :

Demi-réaction d'oxydation : $\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Demi-réaction de réduction, sur Al : $3 \text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$.



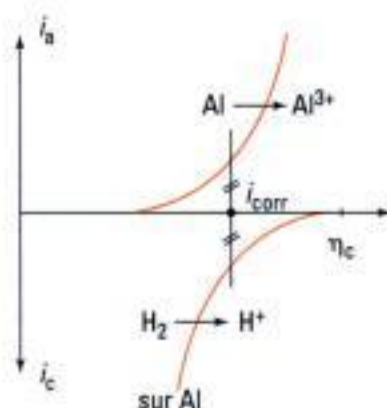
Lors d'une corrosion, la demi-réaction ayant lieu à la cathode varie selon le milieu dans lequel on se trouve.

– solution aérée : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$;

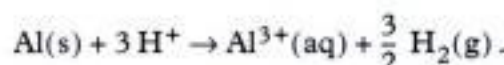
– solution acide désaérée : $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$;

– solution basique ou neutre désaérée : $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

- ❷ Mais la surtension cathodique du dégagement de $\text{H}_2(\text{g})$ sur $\text{Al}(\text{s})$ est importante : on obtient les deux courbes suivantes :



- ❸ Le système fonctionne comme une pile dont la réaction spontanée est :



• **Expérience n° 2** : l'aluminium, mécaniquement débarrassé de la couche d'alumine (Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) mis en présence d'un acide fort, réagit plus vite car la surface de contact entre les deux réactifs est plus grande. Les courbes $i = f(E)$ et leur interprétation sont identiques à celles de l'expérience n° 1.

• **Expérience n° 3** : l'aluminium et le clou en acier sont au même potentiel puisqu'ils sont en contact.

- ❶ La plaque d'aluminium sert d'anode : $\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$.

Sur le clou en fer, réduction du proton : $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$.

- ❷ La surtension cathodique η'_c du dégagement de $\text{H}_2(\text{g})$ sur $\text{Fe}(\text{s})$ est beaucoup moins grande que la surtension cathodique η_c du dégagement de $\text{H}_2(\text{g})$ sur $\text{Al}(\text{s})$.

Donc l'intensité de corrosion est plus élevée : $i'_{\text{corr}} > i_{\text{corr}}$.

La vitesse de dégagement de H_2 sur Fe est donc supérieure à celle sur Al.

Hidden page

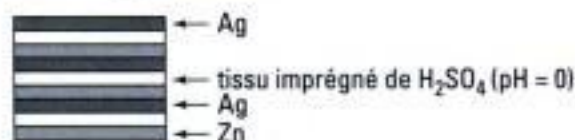
Exercices

Donnée numérique utile pour les exercices :

– Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vrai ou faux ?

Ex. 1 La pile de Volta



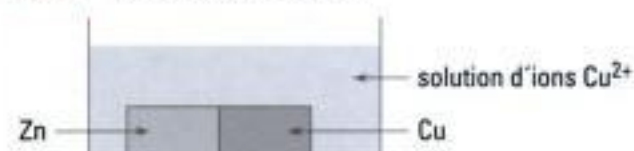
Données :

Couples	Zn^{2+}/Zn	H^+/H_2	Ag^+/Ag	Cu^{2+}/Cu
E^0/V	-0,76	0,00	0,80	0,34

Sur-tension du dégagement du dihydrogène sur le zinc : -0,7 V ; sur l'argent : -0,2 V.

- Cette pile comprend trois éléments en série.
- Sa force électromotrice à courant nul est voisine de 4,68 V.
- La concentration de l'acide sulfurique n'est pas modifiée lorsque la pile débite.
- L'argent est corrodé.

Ex. 2 La pile zinc-cuivre



- La d.d.p. entre les deux blocs est égale à 1,10 V.
- Des ions Cu^{2+} se déposent sur le zinc sous la forme de cuivre métallique.
- Au cours du temps, le zinc se dissout.
- Au cours du temps, le cuivre se recouvre d'une couche de cuivre.
- Quand la solution est incolore, la solution devient basique.

Données : $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$;

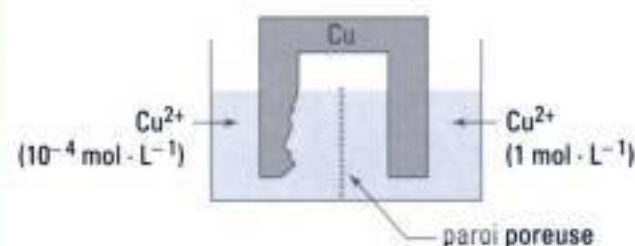
$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$.

Niveau 1

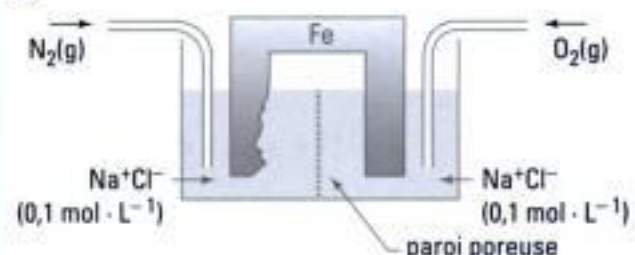
Ex. 3 Exemples de corrosion

Interpréter en terme de pile les phénomènes de corrosion suivants :

a)



b)



Ex. 4 Anode sacrificielle en magnésium

On plonge une lame de magnésium dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on observe un léger dégagement gazeux.

En touchant la lame de magnésium avec un clou en fer, on observe un dégagement gazeux intense sur le clou et, au bout d'un certain temps, la disparition de la lame de magnésium alors que le clou n'est pas attaqué.

Expliquer ces observations en utilisant les courbes $i = f(E)$.

Données : $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$;

$E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V}$.

Ex. 5 Destruction de l'amalgame de sodium

Lors de l'électrolyse de saumures (Na^+Cl^- à $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), on utilise une cathode en mercure ; il n'y a pas alors formation de dihydrogène mais d'un amalgame de sodium.

a) Expliquer ce phénomène à l'aide des courbes $i = f(E)$.

Données : $E^0_{\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}} = -1,84 \text{ V/ESH}$; on prendra η_c (pour $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$) égale à -1,7 V.

b) À la sortie de l'électrolyseur, le mercure est envoyé dans un réacteur appelé décomposeur dans lequel il entre en contact avec le fer ; le décomposeur reçoit également de l'eau. À l'aide des courbes $i = f(E)$, montrer qu'il se passe deux réactions : l'une à l'interface mercure-eau, l'autre à l'interface fer-eau.

Quels sont les produits qui sortent du décomposeur ?

Ex. 6 Corrosion des coques en acier et protection par anode sacrificielle

a) Les hélices de navire sont parfois en bronze que nous pouvons, électrochimiquement, assimiler à du cuivre. Dans ce cas, il est indispensable, quand la coque est en acier (assimilable à du fer), de protéger cette dernière par des anodes sacrificielles, le plus souvent en zinc. Expliquer et commenter en utilisant les courbes intensité-potentiel.

b) Les pièces de fer chromé sont rapidement attaquées en milieu humide si la couche de chrome a été accidentellement interrompue ; on observe une diminution de la masse de fer métallique. Expliquer.

Données : $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$;

$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V}$.

Ex. 7 Corrosion du magnésium et de l'aluminium

a) On plonge une lame de magnésium décapée dans une solution acide chlorhydrique décimolaire. On observe un faible dégagement gazeux à la surface du magnésium. Expliquer.

b) On touche la lame de magnésium avec un clou et on observe alors un dégagement gazeux intense sur le clou et la disparition progressive du magnésium. Expliquer.

Ex. 8 Corrosion du cuivre en milieu ammoniacal

• Lorsque l'on plonge une lame de cuivre dans une eau aérée celle-ci n'est que très lentement attaquée par le dioxygène dissous.

• Si l'on ajoute de l'ammoniac concentré, la solution prend rapidement une couleur bleu profond.

a) Expliquer ces observations en utilisant les courbes intensité-potentiel.

Données : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$;

$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$;

$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,03 \text{ V}$.

b) Par quel facteur est limitée la vitesse de la réaction ?

b) La courbe intensité-potentiel du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$ dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquez succinctement pourquoi.

c) On envisage l'oxydation du zinc par les ions $\text{H}^+(\text{aq})$. Écrire l'équation de la réaction. Que peut-on dire de cette oxydation par des considérations thermodynamiques ?

Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique $|j_a|$ (respectivement de la valeur absolue de la densité de courant cathodique $|j_c|$), on peut écrire :

$$j_a = A_a \exp(b_a E) \text{ et } j_c = -A_c \exp(-b_c E)$$

La constante b_a (respectivement b_c) est positive et caractéristique de l'oxydant (respectivement du réducteur). Les constantes A_a et A_c sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant ou du réducteur.

On envisage un phénomène de corrosion uniforme, observée quand une lame de zinc trempe dans une solution acide. On admet alors que les surfaces d'électrodes sont égales pour l'oxydation et la réduction.

d) Quelle est la relation entre les intensités anodiques et cathodiques ? Que peut-on en déduire pour les densités de courant anodiques et cathodiques ?

Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes, reliant la densité de courant (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) et le potentiel d'électrode (en V) mesuré par rapport à l'ESH, (log symbolise le logarithme à base 10) :

– oxydation du zinc :

$$E = 0,0774 \log(j_a) - 0,1956 ;$$

– réduction de $\text{H}^+(\text{aq})$ sur zinc :

$$E = -0,0780 \log(|j_c|) - 0,778 .$$

e) Calculer la densité de courant de corrosion uniforme j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} .

f) La vitesse de corrosion v_{corr} est mesurée en μm par année. Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr} , de la constante de Faraday \mathcal{F} , de la masse molaire atomique $M(\text{Zn})$ du zinc et de sa masse volumique ρ .

g) Calculer numériquement v_{corr} .

Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\rho_{\text{Zn}} = 7\,140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} ;$$

$$\mathcal{F} = 96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Niveau 2

Ex. 9 Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

a) Donner l'allure de la courbe densité de courant-potentiel ($j-E$) pour l'oxydation et la réduction du couple Zn^{2+}/Zn . Ce couple est rapide. Le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn est égal à $-0,76 \text{ V}$ et on prendra la concentration initiale d'ions zinc II égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ex. 10 Comparaison de la corrosion du zinc et du fer

a) On donne $E^0 = -0,44 \text{ V}$ pour le couple Fe^{2+}/Fe . À partir de considérations thermodynamiques, quel serait le métal qui serait le plus corrodé par la même solution acide ?

Une étude expérimentale, réalisée avec la même solution acide, a permis d'obtenir les lois suivantes reliant

Hidden page

Hidden page

Ex. 5

a) Au voisinage de la cathode, le milieu est basique ($\text{pH} \approx 14$).

Ex. 4 Ex. 5 Ex. 6 Ex. 7

Tracer les courbes de polarisation correspondantes : elles permettent d'interpréter les phénomènes observés.

Ex. 9 Ex. 10 Ex. 11

Faire les exercices 9, 10 et 11 dans l'ordre.

Il faut tracer les courbes de polarisation correspondant à l'oxydation du zinc, à la réduction des ions Zn^{2+} et du proton hydraté sur une électrode de zinc et sur une électrode de zinc amalgamé, compte tenu des surtensions observées.

Sur du zinc très pur, les courbes de polarisation font intervenir l'oxydation du zinc et la réduction du proton sur le zinc.

Ex. 12 Ex. 13

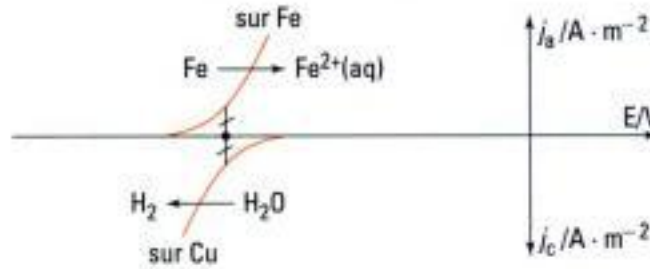
Faire les exercices 12 et 13 dans l'ordre.

Hidden page

Hidden page


Hidden page

Le fer joue le rôle d'anode et le cuivre de cathode à cause des systèmes électrochimiques symbolisés par les courbes intensité-potentiel suivantes :



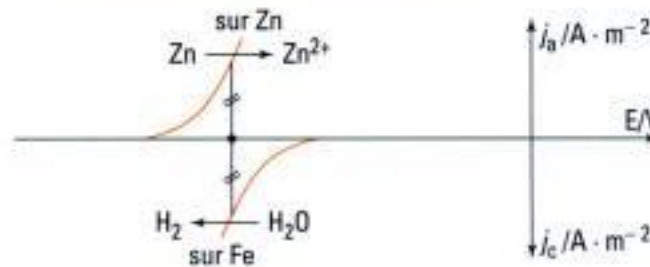
À l'anode, on a : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

À la cathode, on a : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

 Nous étudions la corrosion des hélices de navire, on peut donc considérer que celle-ci se fait dans de l'eau mer salée à pH neutre, d'où la réaction à la cathode $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

Le courant de décharge est assez faible, et, lentement mais sûrement, la coque disparaît.

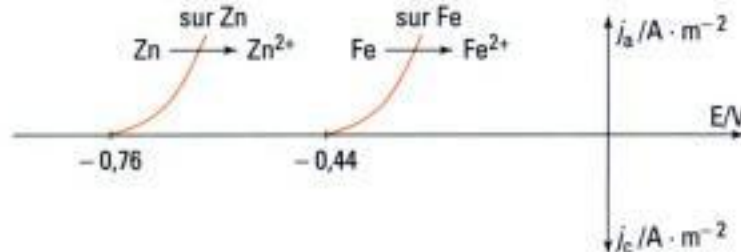
• En présence d'anodes sacrificielles, les courbes deviennent :



Anode : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

Cathode : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

Le fer n'est plus oxydé, car il est moins réducteur que le zinc.

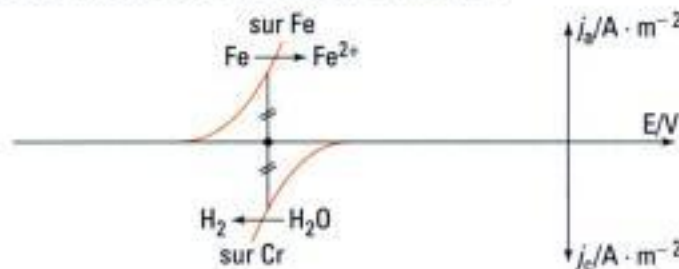


Pourvu qu'elles soient remplacées de temps en temps, les anodes de zinc sont les seules à subir une oxydation et protègent la coque.

b) Une pièce en fer chromé où la couche de chrome est interrompue peut, en milieu humide, être assimilée à une pile :



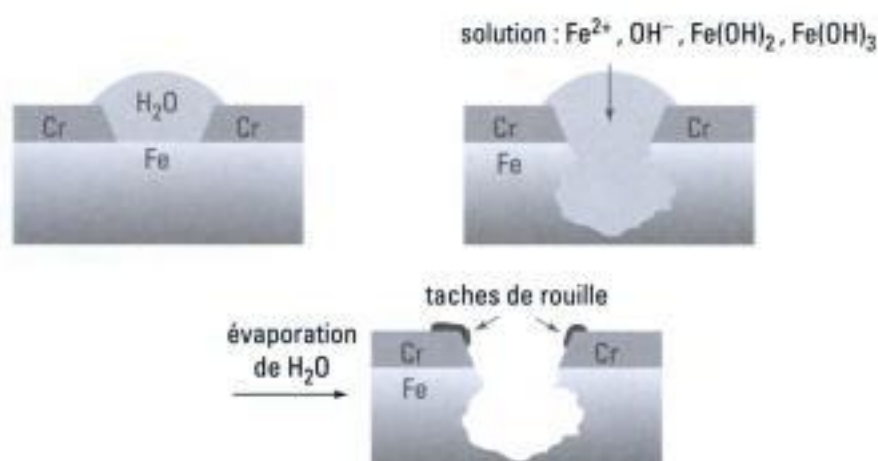
Le fer joue le rôle d'anode et le chrome de cathode :



Anode : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

Cathode : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

Le fer est dissous, mais à cause des ions OH^- formés à la cathode, il peut y avoir formation d'hydroxyde de fer(II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ éventuellement oxydé en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par l'oxygène de l'air (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).



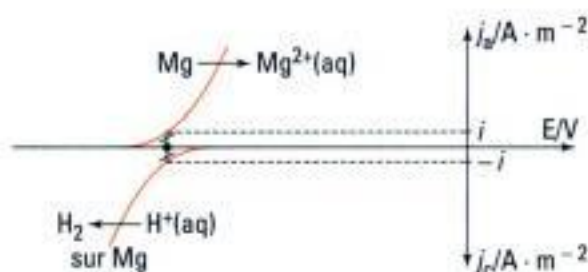
Il y a corrosion en profondeur du fer.

Exercice 7

L'ensemble des phénomènes observés décrits dans l'énoncé sont interprétables à l'aide des courbes intensité-potentiel.

a) Les courbes intensité-potentiel relatives à la demi-réaction anodique :

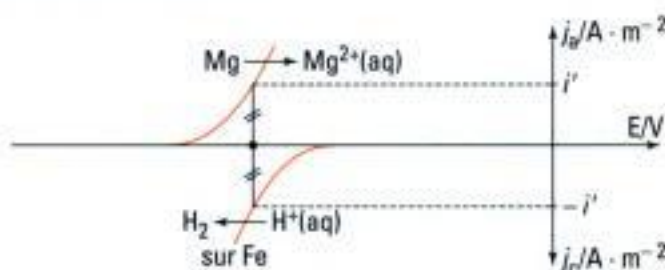
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$, et à la demi-réaction cathodique : $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ sur le magnésium, ont l'aspect suivant car, sur le magnésium, la réduction des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ en $\text{H}_2(\text{g})$ est assez lente, même à pH faible.



Le courant de « décharge » est donc faible, il y a peu de dégagement gazeux.

b) Sur le fer, la réduction électrochimique de $\text{H}^+(\text{aq})$ en $\text{H}_2(\text{g})$ est nettement plus rapide que sur le magnésium (surtension d'électrode moins élevée $\Rightarrow i' \gg i$).

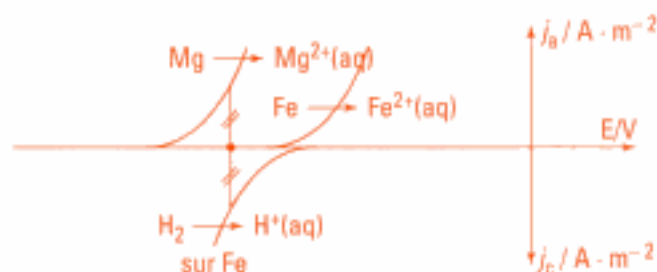
Les courbes intensité-potentiel sont :



Le courant est nettement plus important et on a un net dégagement de H_2 à la cathode (Fe) ainsi qu'une rapide disparition de l'anode : $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$.

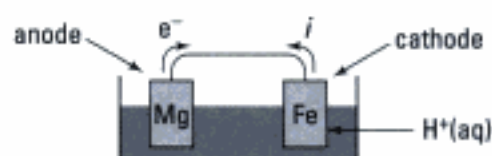


Il n'y a pratiquement pas d'oxydation de Fe en Fe^{2+} à cause de la disposition des courbes intensité-potentiel :



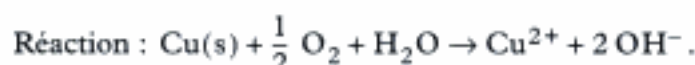
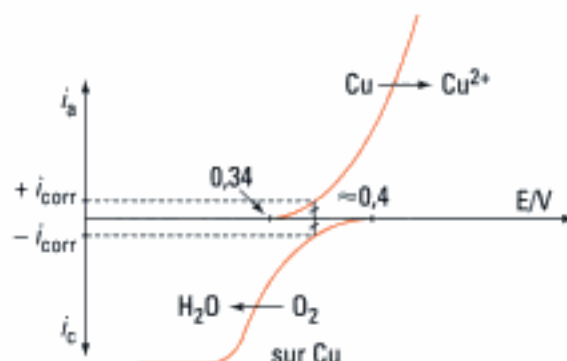
La seule réaction anodique est l'oxydation de Mg.

Le « montage » peut être symbolisé par :



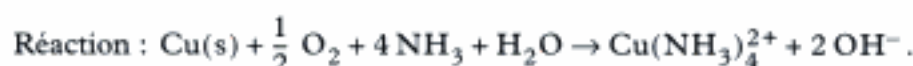
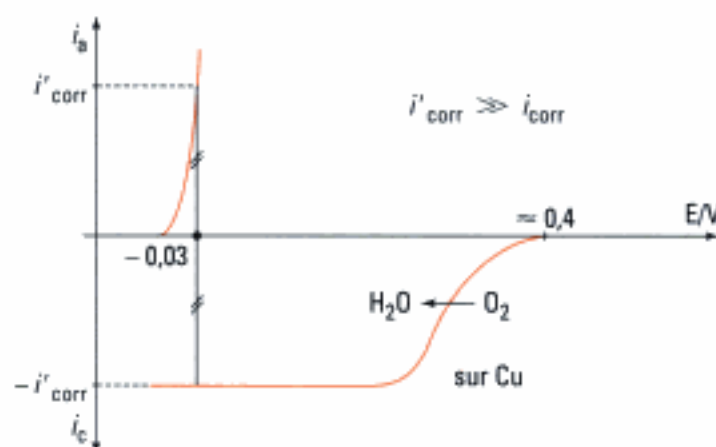
Exercice 8

- a) Le cuivre est très lentement attaqué par le dioxygène dissous : la vague d'oxydation du cuivre et la vague de réduction du dioxygène se produisent avec un courant de corrosion très faible.



En milieu ammoniacal, la vague d'oxydation du cuivre, selon :

$\text{Cu(s)} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{e}^-$ se déplace vers la gauche, la vague de réduction de l'oxygène étant inchangée. Le courant de corrosion a une valeur beaucoup plus grande. $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ donne une couleur bleu profond.

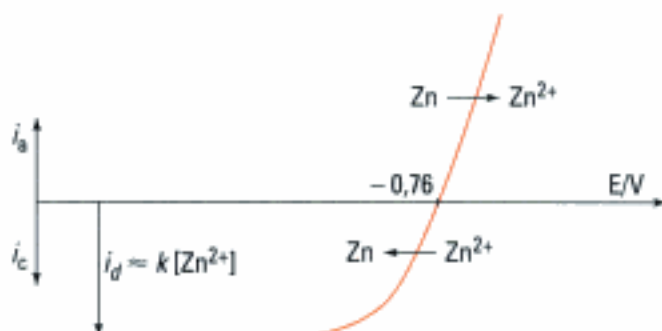


- b) La vitesse de la réaction est limitée par la **vitesse de diffusion** du dioxygène.

Exercices de niveau 2

Exercice 9

- a) Vague d'oxydation illimitée du métal Zn ; vague de réduction limitée par le courant de diffusion des ions Zn^{2+} à l'électrode.



- b) La courbe intensité-potentiel du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ sur un métal dépend de la surtension cathodique η_c due à la formation de $\text{H}_2(\text{g})$ sur le métal : η_c est donc **différent** selon le métal.
- c) $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.
Réaction **totale** : dans un diagramme E-pH, les domaines de $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{Zn}(\text{s})$ sont **dis-joints**.
- d) Par définition $i_a = |i_c| = i_{\text{corr}}$.

Si les surfaces des deux électrodes sont identiques, on a de plus :

$$j_a = |j_c| = j_{\text{corr}}.$$

- e) En oxydation $E_{\text{corr}} = 0,0774 \log j_a - 0,1956$;
en réduction $E_{\text{corr}} = -0,078 \log |j_c| - 0,778$.

La lame de zinc étant équipotentielle à la valeur E_{corr} , nous avons :

$$0,0774 \log j_{\text{corr}} - 0,1956 = -0,078 \log j_{\text{corr}} - 0,778,$$

d'où : $j_{\text{corr}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $E_{\text{corr}} = -0,486 \text{ V}$.

- f) Soit Δq la charge transférée pendant la durée Δt :

$$\Delta q = I \Delta t = j S \Delta t, \text{ d'où une quantité d'électrons : } n_{e^-} = \frac{j S \Delta t}{\mathcal{F}} \text{ et une quantité de zinc}$$

$$n_{\text{Zn}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{j S \Delta t}{2 \mathcal{F}}.$$

On en déduit la masse de zinc oxydée : $m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} M(\text{Zn})$, soit un volume $V = \frac{m_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}}}$ et une

épaisseur $e = \frac{V}{S}$ pendant Δt . D'où :

$$e = \frac{j S \Delta t}{2 \mathcal{F}} \times \frac{M(\text{Zn})}{\rho_{\text{Zn}}} \times \frac{1}{S} \text{ et } v_{\text{corr}} = \frac{e}{\Delta t} = \frac{j M(\text{Zn})}{2 \mathcal{F} \rho_{\text{Zn}}}.$$

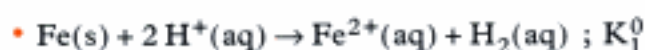
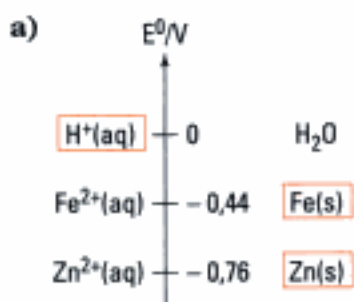
- g) Application numérique : $j_{\text{corr}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} = 1,8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ d'après e).

$$\text{D'où : } v_{\text{corr}} = \frac{1,8 \times 65,4 \cdot 10^{-3}}{2 \times 96\,484 \times 7\,140} = 8,54 \cdot 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

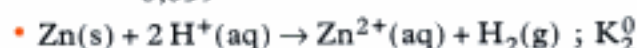
$$\text{En une année : } v_{\text{corr}} = 8,54 \cdot 10^{-11} \times 365 \times 24 \times 3\,600 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m/année}.$$

$$v_{\text{corr}} = 2\,700 \text{ } \mu\text{m/année}.$$

Exercice 10



$$\log K_1^0 = \frac{2}{0,059} (0 - (-0,44)) = 14,7.$$



$$\log K_2^0 = \frac{2}{0,059} (0 - (-0,76)) = 25,3.$$

Les deux réactions sont **totales** mais l'oxydation du zinc est la **plus quantitative** car on a $\log K_2^0 > \log K_1^0$.

b) Lorsque le métal fer est à la fois cathode et anode, son potentiel est unique et nous avons :

$$E_{\text{corr}} = 0,0760 \log j_{\text{corr}} - 0,0348 = -0,078 \log j_{\text{corr}} - 0,476,$$

$$\text{d'où : } j_{\text{corr}} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

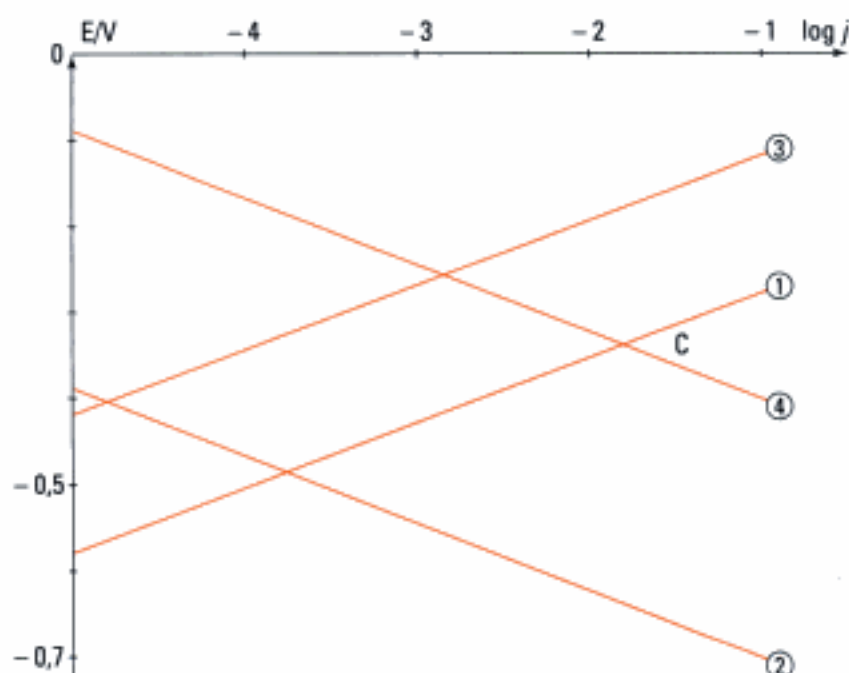
Le fer est oxydé plus rapidement que le zinc.

Exercice 11

a) Graphes représentant $E = f(\log j)$ pour :



Les équations des droites sont données dans les énoncés des exercices 9 et 10.



- b)  Ces deux blocs sont équipotentiels. La réaction qui se produit à leur surface correspond à la vitesse la plus grande, c'est-à-dire pour $\log j$ le plus grand : il s'agit du point C de la figure du a).

Sur la lame de zinc : $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

Sur la lame de fer : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

$$E_{\text{corr}} = 0,0774 \log j_{\text{corr}} - 0,1956 = -0,078 \log j_{\text{corr}} - 0,476.$$

$$\text{D'où : } j_{\text{corr}} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} ; E_{\text{corr}} = -0,335 \text{ V}.$$

La corrosion du zinc en présence de fer est plus rapide que lorsque le zinc est seul (exercice 9, question e)).

- c) Le fer est recouvert d'un métal moins noble que lui : il va être corrodé et sur le métal noble, il y a dégagement de H_2 .

On a toujours $i_a = |i_c|$, mais la surface du fer étant 10^{-3} fois plus petite que celle du métal noble : $j_a = 10^3 |j_c|$, soit $\log j_a = 3 + \log |j_c|$.

Sur le fer : $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$: $E_{\text{corr}} = 0,076 \log j_a - 0,0348$;

sur le métal noble : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$: $E'_{\text{corr}} = -0,078(\log j_a - 3) - 0,476$.

Les deux métaux sont en contact, donc $E_{\text{corr}} = E'_{\text{corr}}$:

$$0,076 \log j_a - 0,0348 = -0,078(\log j_a - 3) - 0,476.$$

$$\text{D'où : } \log j_a = -1,35 ; j_a = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

La corrosion du fer est encore plus rapide qu'en l'absence de protection.

Exercice 12

- a) L'approximation de Tafel est valable pour les fortes surtensions.

L'équation de Butler-Volmer présente l'intensité du courant qui traverse l'électrode en fer comme la différence de deux termes exponentiels : l'un du type $\exp(K\eta)$ et l'autre du type

$$\exp(-K'\eta) \text{ avec } K' \text{ voisin de } K : K = \frac{(2-\varepsilon)\mathcal{F}}{RT} \text{ et } K' = \frac{\varepsilon\mathcal{F}}{RT}.$$

Si η prend une valeur positive grande, $\exp(K\eta) \gg \exp(-K'\eta)$ et vice-versa.

- $\eta = \eta_a > 0$; on néglige le terme en $\exp(-K'\eta)$ devant $\exp(K\eta_a)$, d'où :

$$i = i_0 \exp \left[(2-\varepsilon) \frac{\mathcal{F}\eta_a}{RT} \right] \Rightarrow 2,3 \log i - 2,3 \log i_0 = (2-\varepsilon) \frac{\mathcal{F}\eta_a}{RT}.$$

$$\text{On en déduit : } \eta_a = \frac{2,3RT}{\mathcal{F}(2-\varepsilon)} \log i - \frac{2,3RT}{\mathcal{F}(2-\varepsilon)} \log i_0.$$

$$\text{Expression du type : } \eta_a = \alpha_a + \beta_a \log i \text{ avec } \alpha_a = \frac{-2,3RT \log i_0}{(2-\varepsilon)\mathcal{F}} \text{ et } \beta_a = \frac{2,3RT}{\mathcal{F}(2-\varepsilon)}.$$

- Forte surtension cathodique : $\eta = \eta_c$ suffisamment négative ; on néglige alors le terme en $\exp(K\eta_c)$ devant $\exp(-K'\eta_c)$, d'où :

$$i = -i_0 \exp \left(-\varepsilon \frac{\mathcal{F}\eta_c}{RT} \right) \Rightarrow |i| = i_0 \exp \left(-\varepsilon \frac{\mathcal{F}\eta_c}{RT} \right) \Rightarrow 2,3 \log |i| - 2,3 \log i_0 = -\varepsilon \frac{\mathcal{F}\eta_c}{RT}.$$

$$\text{On en déduit : } \eta_c = -\frac{2,3RT}{\varepsilon\mathcal{F}} \log |i| + \frac{2,3RT}{\varepsilon\mathcal{F}} \log i_0.$$

$$\text{Expression du type : } \eta_c = \alpha_c + \beta_c \log |i| \text{ avec } \alpha_c = \frac{2,3RT \log i_0}{\varepsilon\mathcal{F}} \text{ et } \beta_c = \frac{-2,3RT}{\varepsilon\mathcal{F}}.$$

b) Application numérique :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; T = 298 \text{ K} ; \mathcal{F} = 96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

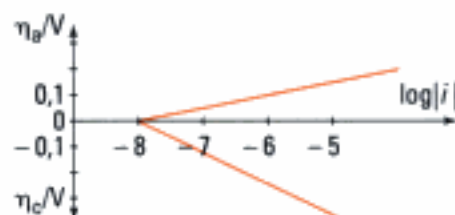
$$\beta_a = 0,04 = \frac{2,3 \times 8,314 \times 298}{(2 - \varepsilon) \times 96\,484} , \text{ d'où : } \varepsilon \approx 0,5 ; \text{ valeur confirmée en utilisant } \beta_c .$$

$$\log i_0 = -\frac{1,5 \times 0,32}{0,06} = -8 , \text{ d'où : } i_0 = 10^{-8} \text{ A} ; \text{ valeur confirmée en utilisant } \alpha_c .$$

$$\text{c) } \begin{cases} \eta_a = 0,32 + 0,04 \log i \\ \eta_c = -0,96 - 0,12 \log |i| \end{cases}$$

$$\eta_a = \eta_c \Rightarrow \log i_0 = -8 ;$$

on trouve sur le graphe : $i_0 = 10^{-8} \text{ A}$.



i_0 apparaît bien comme la valeur commune des courants d'oxydation et de réduction, lorsque la surtension appliquée à l'électrode est nulle. En fait, i_0 est proportionnelle aux constantes de vitesse des processus d'oxydation et de réduction, et mesure donc la vitesse du processus électrochimique de transfert à l'électrode.

Exercice 13

Potentils d'équilibre des couples Fe^{2+}/Fe : $-0,5 \text{ V}$ et H^+/H_2 : $0,0 \text{ V}$.

a) Seules réactions thermodynamiquement possibles :

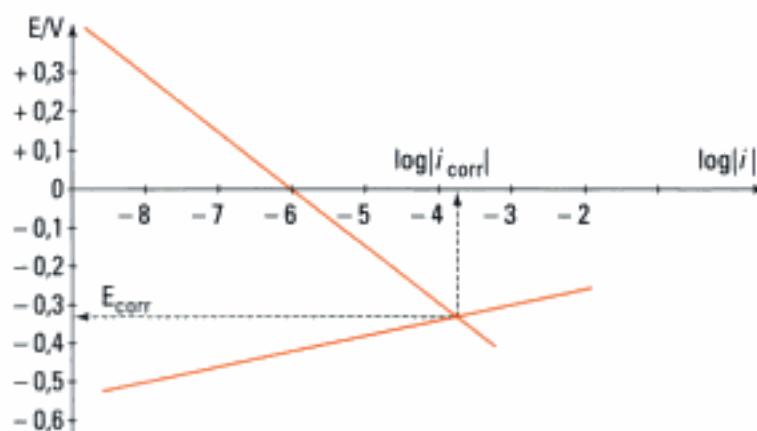
- réduction du proton : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$;
- oxydation du fer : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

Lorsque le métal est abandonné dans la solution, les intensités correspondant à ces deux réactions sont égales en valeur absolue ; en effet le courant d'oxydation correspondant à la libération de deux électrons par atome de fer est égal au courant de réduction de deux protons hydratés au contact du métal.

b) Droites de Tafel :

- pour l'oxydation du fer : $\eta_a = E - (-0,5) = 0,32 + 0,04 \log |i|$;
- pour la réduction du proton : $\eta_c = E - 0 = -0,9 - 0,15 \log |i|$.

Diagramme d'Evans correspondant :



Les deux droites $E = f(\log |i|)$ se coupent en un point permettant de déterminer l'intensité de corrosion et le potentiel de corrosion de cette électrode en fer abandonnée dans la solution acide.

Hidden page

c) Graphiquement, on trouve : $I = 120 \text{ } \mu\text{A}$ pour $V = -0,99 \text{ V}$.

d) $m_{\text{Zn}} = \frac{It}{2F} M(\text{Zn}) = \frac{120 \cdot 10^{-6} \times 24 \times 3\,600 \times 65,4}{2 \times 96\,484} = 3,5 \text{ mg}.$

Masse de zinc corrodée par jour : 3,5 mg.

Partie 4

Matériaux organiques

Plan de la partie 4

Chapitre 9 : Stéréochimie des molécules organiques	269
Chapitre 10 : Réactivité de la double liaison carbone-carbone	295
Chapitre 11 : Élaboration de matériaux organiques thermoplastiques.....	325

Stéréochimie des molécules organiques

Introduction

À la formule brute d'un composé organique correspondent en général plusieurs formules développées. Il est en effet possible d'arranger les atomes de plusieurs manières, tout en respectant leurs valences respectives.

Les molécules obtenues sont dites isomères (du grec : *isos*, « égal » et *méros*, « partie »).

Nous reprenons, dans ce chapitre, les notions de stéréochimie évoquées en classe de PCSI, en axant notre étude sur la reconnaissance des différents stéréoisomères.

Plan du chapitre 9

A. Isomérisation de constitution	270
1. Isomérisation de fonction	270
2. Isomérisation de position – Isomérisation de chaîne	270
B. Représentation des molécules organiques	271
1. Représentation de Cram	271
2. Représentation perspective	272
3. Représentation projective de Newman	272
C. Conformations d'une molécule	273
1. Cas de l'éthane : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	273
2. Cas du butane : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	274
D. Stéréoisomérisation de configuration	274
1. Configurations en présence d'un carbone tétraédrique	274
2. Chiralité en l'absence de carbone asymétrique	277
3. Diastéréoisomérisation	278
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	281
Énoncés des exercices	286
Indications	288
Solutions des exercices	289

A. Isomérisation de constitution

Une **formule brute** correspond juste à la stœchiométrie des atomes dans une molécule (par exemple $C_{27}H_{46}O$: le cholestérol), ce qui ne donne aucun renseignement sur les enchainements des atomes.

À partir d'une même formule brute, on distingue trois types d'isomérisation.

A.1. Isomérisation de fonction

Définition 1

Des **isomères de fonction** ont la même formule brute mais possèdent des fonctions chimiques différentes.

Ces composés ont des **propriétés physico-chimiques différentes**.

Formule brute : C_3H_6O			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
cétone propanone	alcène + alcool alcool allylique	aldéhyde propanal	alcool cyclopropanol

A.2. Isomérisation de position – Isomérisation de chaîne

Les composés ont la même formule brute, mais dans le premier cas, le groupe fonctionnel est disposé de façon différente sur la même chaîne carbonée. Dans le second cas, le groupe fonctionnel est le même, seule la chaîne carbonée est modifiée.

Tous ces composés ont des **propriétés physico-chimiques voisines**.

A.2.1 – Isomères de position

Définition 2

Des **isomères de position** possèdent la même chaîne carbonée et la même fonction chimique mais disposée de façon différente sur la chaîne.

Les pentanols : $C_5H_{12}O$		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
pentan-1-ol $T_{\text{éb}}/^\circ\text{C} : 137,3^{748}$	pentan-2-ol $T_{\text{éb}}/^\circ\text{C} : 118,9^{760}$	pentan-3-ol $T_{\text{éb}}/^\circ\text{C} : 116,1^{760}$

Bien que les formules semi-développées soient voisines, on peut distinguer sans ambiguïté les trois alcools proposés, si l'on connaît leurs températures d'ébullition respectives.

A.2.2 – Isomérisation de chaîne

Définition 3

Des **isomères de chaîne** possèdent la même fonction chimique mais une chaîne carbonée différente.

Formule brute : C_4H_9Cl		
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-Cl$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-Cl \\ \\ CH_3 \end{array}$
1-chlorobutane $T_{éb}/^{\circ}C : 78,44^{760}$	1-chloro-2-méthyl propane $T_{éb}/^{\circ}C : 69^{760}$	2-chloro-2-méthyl propane $T_{éb}/^{\circ}C : 52^{760}$

La notation $T_{éb}/^{\circ}C = 78,44^{760}$ se lit : la température d'ébullition, exprimée en degré Celsius, est égale à 78,44 °C sous une pression de 760 mm de mercure soit 1,013 bar.




B. Représentation des molécules organiques

Les atomes d'une molécule étant exceptionnellement coplanaires, il est nécessaire d'utiliser des conventions d'écriture pour représenter sur une feuille une molécule spatiale.

B.1. Représentation de Cram

Définition 4

La **représentation de Cram** consiste à adopter les conventions suivantes :

-  liaison dans le plan de la feuille
-  liaison devant le plan de la feuille
-  liaison derrière le plan de la feuille

Cette représentation est très utile pour représenter les carbones tétraonaux du type AX_4 selon la méthode VSEPR (fig. 1) :

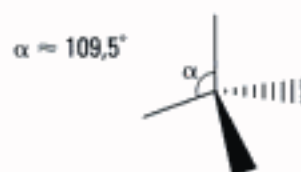


Fig. 1 – Représentation de Cram d'un carbone tétraonal.

Dans le cas d'un **carbone trigonal**, du type AX_3 selon la méthode VSEPR, les liaisons issues de cet atome sont coplanaires, d'où la représentation suivante (fig. 2) :



Fig. 2 – Représentation de Cram d'un carbone trigonal.

Hidden page

C. Conformations d'une molécule

1. L'origine moderne de l'analyse conformationnelle est essentiellement due aux travaux du Norvégien O. Hassel et du Britannique D.H.R. Barton. Ces deux chercheurs ont obtenu le prix Nobel de Chimie en 1969 pour leur contribution au développement du concept de conformation et à son application à la chimie.

Lorsqu'on réalise le modèle moléculaire de l'éthane, on constate que les deux groupes CH_3 peuvent tourner librement autour de la liaison $\text{C}-\text{C}$.

Les atomes d'hydrogène prennent différentes positions dans l'espace.

Des études menées dès 1950 par Derek H. R. Barton¹, ont ainsi montré l'existence d'une **barrière énergétique de rotation** due en partie à des répulsions entre les nuages électroniques.

Definition 6

Les conformations d'une molécule sont les arrangements relatifs dans l'espace des atomes ou groupes d'atomes obtenus par **libre rotation** autour d'une **liaison $\text{C}-\text{C}$** . Les isomères de conformation obtenus sont des **conformères**.

Remarques :

- Le passage d'une conformation à une autre se réalise sans rupture des liaisons de covalence de la molécule.
- La libre rotation et la possibilité d'envisager plusieurs conformations existent pour toutes les liaisons simples $\text{C}-\text{C}$.
- Les conformères d'une molécule sont **non séparables** mais seulement **déTECTABLES** par des techniques spectroscopiques.

C.1. Cas de l'éthane : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

2. Dans un conformère éclipsé les liaisons se superposent en projection de Newman.

3. Au sein d'un grand nombre de molécules, le rapport entre les populations de deux conformères obéit à une statistique de Boltzmann.

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

E_1, E_2 : énergies des deux conformères en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

R : constante des gaz parfaits,

$R = k_B \cdot N_A$;

k_B : constante de Boltzmann ;

N_A : constante d'Avogadro.

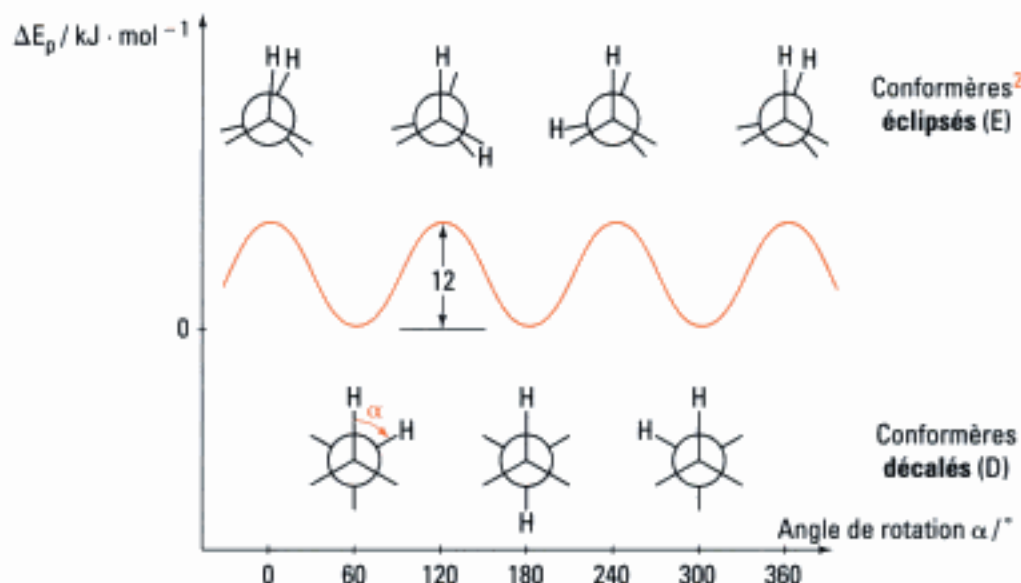


Fig. 4 – Énergie potentielle de la molécule d'éthane mettant en évidence la barrière de rotation.

Parmi l'infinité de conformères possibles, on distingue deux conformations particulières (fig. 4), pour lesquelles, à 298 K, le rapport des populations $[\text{E}]/[\text{D}]$ ³ est voisin de $8 \cdot 10^{-3}$.

La population [D] qui correspond au minimum d'énergie potentielle est majoritaire : la conformation décalée est la conformation la plus stable. La barrière énergétique de rotation à franchir pour passer en conformation éclipsée est de $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Les alcanes à longue chaîne sont en conformation « anti », ce qui assure un minimum pour l'énergie potentielle d'une molécule et un maximum d'interactions intermoléculaires.

C.2. Cas du butane : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Parmi l'infinité de conformations possibles, nous avons représenté (fig. 5) les conformères **décalés** : « anti »¹ d'énergie potentielle minimale, « gauche » d'énergie voisine, et les conformères **éclipsés** pour $\alpha = 0, \pm 120^\circ$. À 298 K, le rapport des populations $[E]/[A]$ est voisin de $3 \cdot 10^{-4}$.

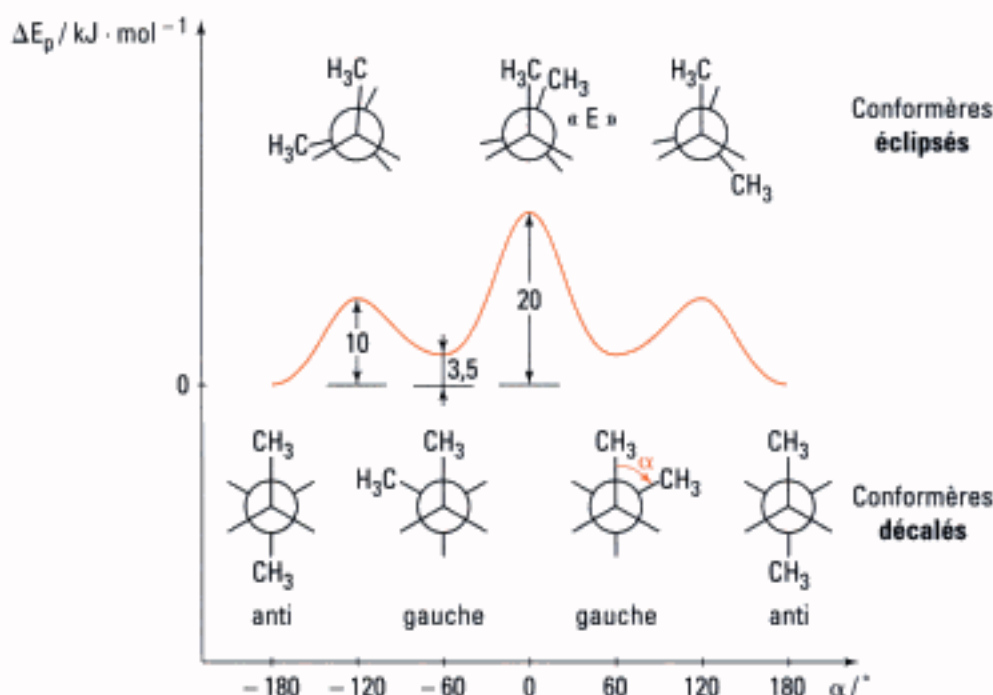


Fig. 5 – Énergie potentielle de la molécule de butane mettant en évidence la barrière énergétique entre le butane « anti » et les autres conformères.

D. Stéréoisomérisation de configuration

Définition 7

Des **isomères de configuration** possèdent les mêmes atomes ou groupes d'atomes mais qui sont arrangés différemment dans l'espace, le passage d'un arrangement à un autre nécessitant de rompre deux liaisons de covalence.

2. Les stéréoisomères sont des isomères de même constitution mais qui diffèrent par la position de leurs atomes dans l'espace. On peut donc parler d'isomère ou de stéréoisomère de configuration et de conformation.

Remarques :

- La différence entre deux isomères de configuration ne peut être mise en évidence par la simple écriture de la formule semi-développée.
- Les isomères de configuration sont des stéréoisomères² **séparables** et **isolables** car la barrière énergétique pour passer d'une configuration à une autre est élevée (de l'ordre d'une énergie de liaison).

D.1. Configurations en présence d'un carbone tétragonal

D.1.1 – Chiralité

Définition 8

Une molécule est dite **chirale** lorsque son image par rapport à un plan ne lui est pas superposable. Dans ce cas, la molécule ne possède ni plan, ni axe, ni centre de symétrie.

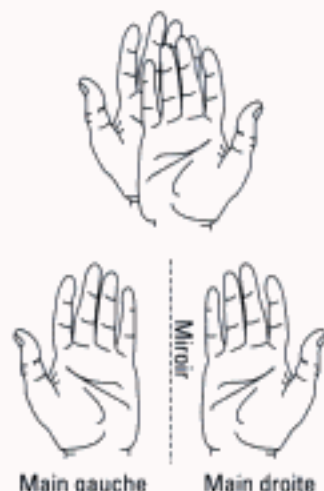
D.1.2 – Énantioméris

Définition 9

Lorsqu'une molécule contient un atome de carbone tétragonal lié à quatre atomes ou substituants différents, son image par rapport à un plan est différente d'elle. Les deux molécules obtenues forment un **couple d'énantiomères** (fig. 6).

L'atome de carbone est dit **asymétrique** et noté avec un astérisque **C***.

1. Une main droite et une main gauche ne sont pas superposables.



Une main droite et une main gauche sont énantiomères.

2. Propriétés physiques du (R) et du (S) butan-2-ol :

$T_{\text{éb}} / ^\circ\text{C}$	99,5	99,5
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,808	0,808
$n_D^{20} / ^\circ\text{C}$	1,397	1,397
$[\alpha]_D^{25}$	-13,52	+13,52
	 « R »	 « S »

n : indice de réfraction

$[\alpha]_D^{25}$: pouvoir rotatoire spécifique

3. **Vladimir Prelog** (1906-1998), né à Sarajevo. Lauréat du prix Nobel de Chimie en 1975 pour ses études sur la stéréochimie des molécules organiques.

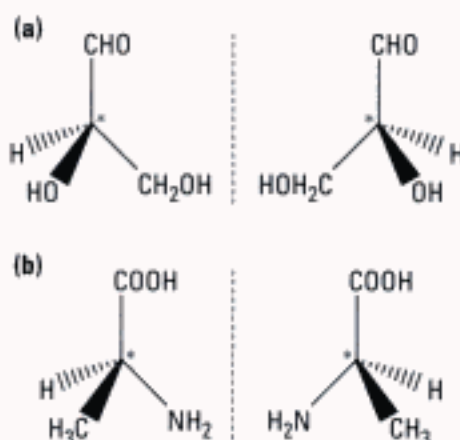


Fig. 6 – Les énantiomères du 2,3-dihydroxypropanal (a) et de l'acide 2-aminopropanoïque (b).

Les deux énantiomères¹ d'une molécule chirale ayant un atome de **C*** sont séparables, ils ont les mêmes propriétés physico-chimiques, sauf une propriété optique particulière : le pouvoir rotatoire. Ce pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25}$ est la seule grandeur physique différente entre deux énantiomères².

Le mélange équimolaire de deux énantiomères s'appelle un **mélange racémique**. Il est inactif par compensation sur la lumière polarisée et a un **pouvoir rotatoire nul**.

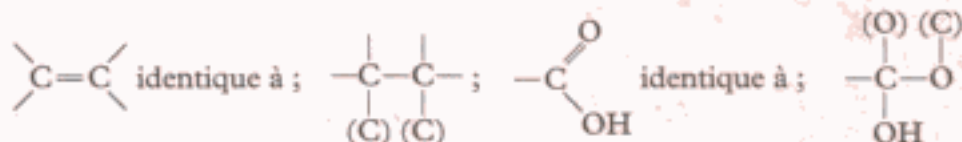
D.1.3 – Configuration absolue d'un atome

Afin de caractériser l'environnement spatial d'un tel atome, on classe ses substituants selon des règles de priorité proposées par Cahn, Ingold et Prelog³ vers 1955.

Propriété 1

Règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog

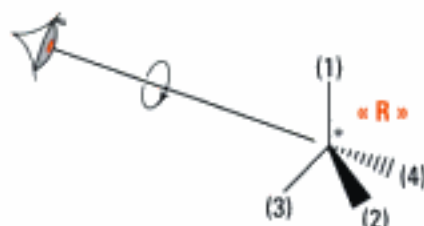
- On classe les substituants suivant le numéro atomique Z décroissant des atomes directement liés à **C***.
- Si plusieurs atomes directement liés ont le même Z , on effectue la **comparaison au deuxième, voire au troisième rang, jusqu'à ce que la première différence apparaisse**.
- Des liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples en faisant apparaître des atomes fantômes (C), (N), (O)...



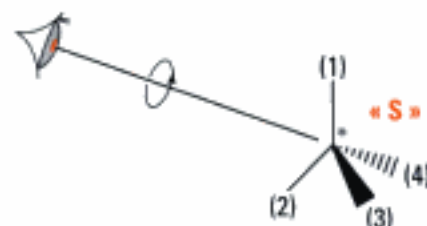
- Les isotopes d'un même atome sont classés suivant la décroissance de leurs masses atomiques : $^3\text{H} > ^2\text{H} > ^1\text{H}$.

Une fois l'ordre de priorité (1) > (2) > (3) > (4) établi, on regarde la molécule suivant l'axe de la liaison C*—(4).

Deux cas sont possibles (fig. 7), qui ont donné lieu aux appellations C*(R) et C*(S).



Rotation (1) vers (2) vers (3) dans le sens des aiguilles d'une montre : configuration absolue R.

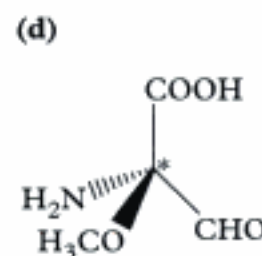
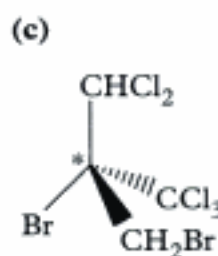
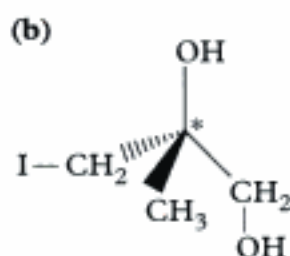
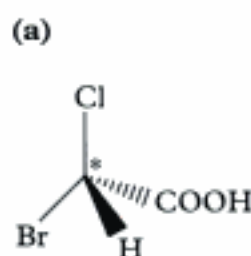


Rotation (1) vers (2) vers (3) dans le sens contraire des aiguilles d'une montre : configuration absolue S.

Fig. 7 – Les configurations absolues R (*rectus*) et S (*sinister*) d'un atome de C*.

Application 1 Configurations absolues de C*

Déterminer les configurations absolues des atomes de C* suivants :



Solution

• Molécule (a)

Les quatre atomes liés à C* ont des numéros atomiques différents, qu'il est facile de classer par ordre décroissant : $-_{35}\text{Br} > -_{17}\text{Cl} > -_6\text{COOH} > -_1\text{H}$.

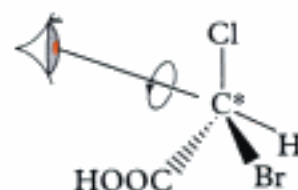
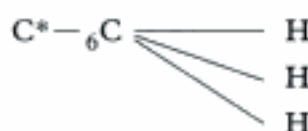
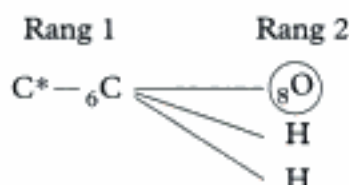
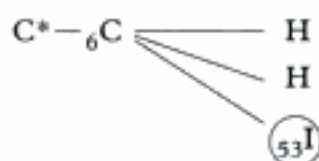
On regarde dans la direction C*—H, ce qui n'est pas facile dans ce cas, car H est devant la feuille.

Pour aller de Br à Cl puis à COOH, il faut tourner dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

Le carbone asymétrique a une configuration S.

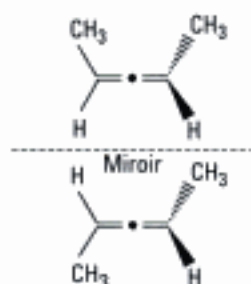
• Molécule (b)

Le groupe $-_8\text{OH}$ est numéro 1, les trois autres commencent par un carbone, il faut donc examiner au rang 2.



Hidden page

1.



Ces deux molécules sont chirales car non superposables.

D.2.2 – Les cumulènes

Ce sont des composés qui contiennent une séquence de deux doubles liaisons successives¹.

D.3. Diastéréoisomérie

D.3.1 – Définition

Définition 10

Des **diastéréoisomères** sont des isomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

Deux molécules diastéréoisomères n'ont ni les mêmes propriétés chimiques, ni les mêmes propriétés physiques.

D.3.2 – Cas d'une molécule possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques

La présence d'un C* dans une molécule entraîne l'existence de deux énantiomères images l'un de l'autre par rapport à un plan.

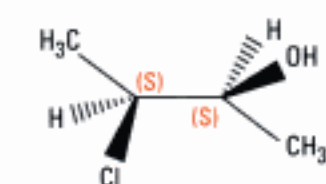
Propriété 2

Sans l'existence d'un élément de symétrie dans la molécule, la présence de n C* entraîne l'existence de 2^n stéréoisomères formant 2^{n-1} paires d'énantiomères.

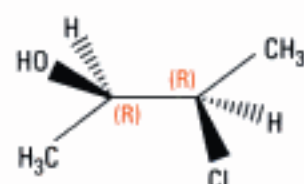
Exemple : $n = 2$

La molécule de 3-chlorobutan-2-ol, $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$, présente deux

C* ; elle existe donc sous la forme de $2^2 = 4$ stéréoisomères.



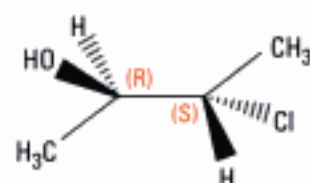
(I) : (2S, 3S) 3-chlorobutan-2-ol



(II) : (2R, 3R) 3-chlorobutan-2-ol



(III) : (2S, 3R) 3-chlorobutan-2-ol



(IV) : (2R, 3S) 3-chlorobutan-2-ol

Fig. 8 – Les quatre stéréoisomères de $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})\overset{*}{\text{CH}}\text{ClCH}_3$.

Hidden page

La figure 10 résume les différents types d'isoméries :

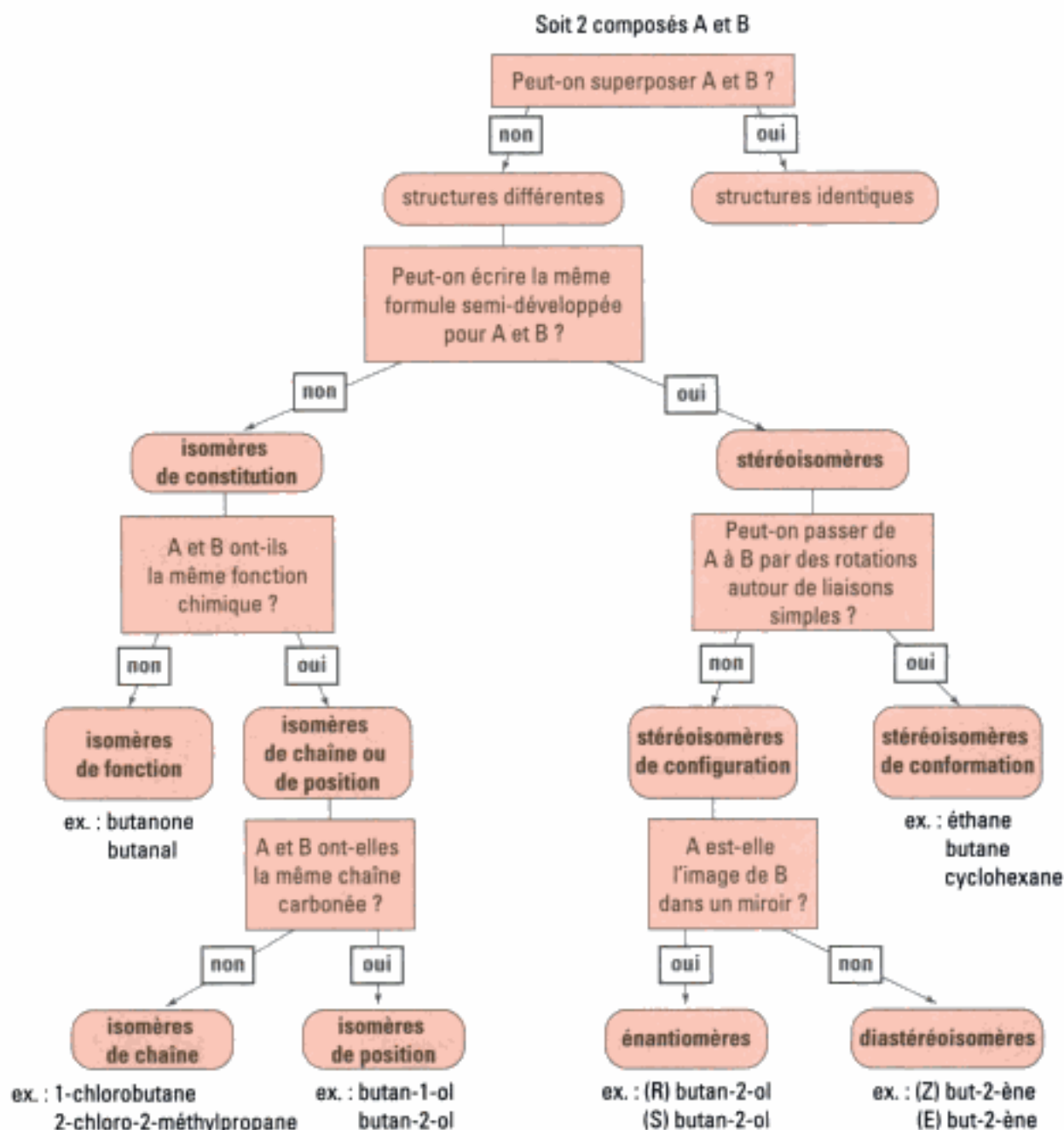
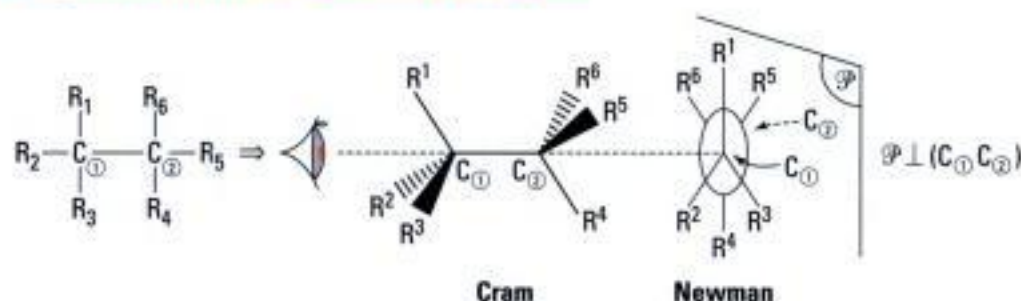


Fig. 10 – Les différents types d'isoméries.

L'essentiel

✓ Représentations de Newman et de Cram



✓ Les conformères ou isomères de conformation

- Les **conformations** d'une molécule sont les arrangements obtenus par **libre rotation** autour d'une liaison C—C. Des conformères sont détectables mais non isolables car la barrière énergétique pour passer d'une conformation à une autre est faible. Pour une même molécule il existe une infinité de conformères.
- Pour trouver la conformation la plus stable, on tient compte des répulsions électroniques, des problèmes de gêne stérique.

✓ Les isomères de configuration : énantioméris, diastéréoisoméris et chiralité

- Des isomères de configuration sont séparables et isolables car l'énergie nécessaire pour passer d'une configuration à une autre est importante : ce sont des molécules distinctes.
- Deux isomères de configuration A et B peuvent être :
 - des **énantiomères** si A et B sont images l'un de l'autre par rapport au plan d'un miroir ;
 - des **diastéréoisomères** dans le cas contraire.
- Une molécule est dite **chirale** lorsque son image par rapport à un plan ne lui est pas superposable. Une molécule possédant un élément de symétrie est achirale.
- Un carbone tétragonal lié à quatre atomes ou substituants différents est dit **asymétrique** et noté **C***. Pour déterminer sa configuration absolue on utilise les **règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog** : on classe les substituants **en comparant le numéro atomique Z** (en cas d'égalité on compare au rang 2, 3, etc.) sans oublier de développer les liaisons multiples. On détermine ainsi la configuration « **R** » (rectus) ou la configuration « **S** » (sinister) de C*. Une molécule ayant nC^* possède au plus 2^n stéréoisomères (attention aux éléments de symétrie).
- La diastéréoisoméris existe pour les composés ayant des doubles liaisons **Z** et **E** (utilisation des règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog), et pour les molécules avec deux carbones asymétriques et plus.

Hidden page

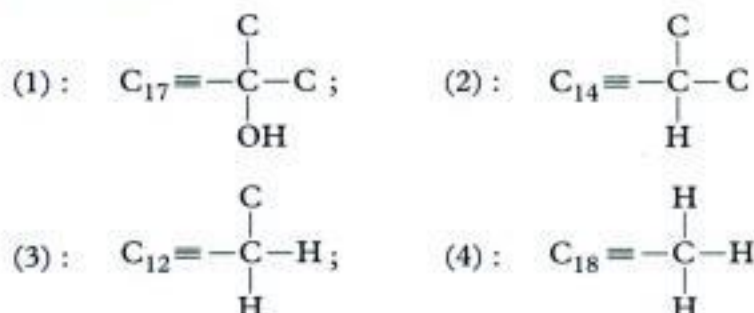
Au rang 1 ${}_6\text{C}$ l'emporte sur ${}_1\text{H}$. Puis au rang 2 ${}_8\text{O}$ l'emporte sur ${}_6\text{C}$ qui l'emporte sur ${}_1\text{H}$.



On compare les numéros atomiques, ne jamais faire la somme des masses.

Le $-\text{H}(4)$ est en dessous du plan de la feuille, la rotation pour aller de (1) vers (2) vers (3) se fait dans le sens inverse de rotation des aiguilles d'une montre $\Rightarrow \text{C}_9^*$: **sinister S**.

• Pour C_{13}^* :



Au rang 1 il n'y a que des carbones, on ne peut pas conclure. Au rang 2 ${}_8\text{O}$ l'emporte sur ${}_6\text{C}$ qui l'emporte sur ${}_1\text{H}$.



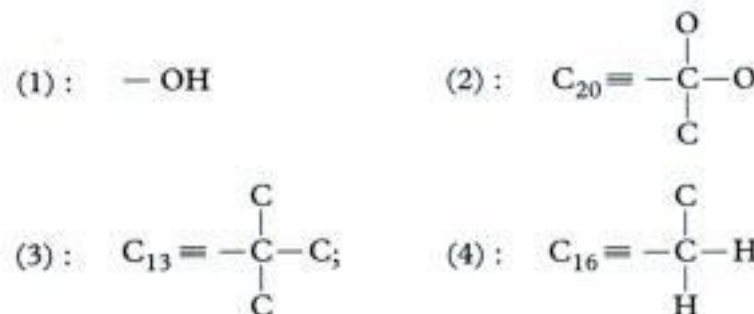
Si l'on regarde dans la direction (4)— C^* , au lieu de $\text{C}^*-(4)$, on détermine la configuration inverse de C^* et on en déduit la configuration de C^* .

Le substituant classé (4) est au-dessus du plan de la feuille. Le sens de rotation (1) vers (2) vers (3) est le sens de rotation des aiguilles d'une montre si l'on regarde par dessus le plan, ce qui correspondrait à une configuration S. Mais il faut regarder dans la direction $\text{C}_{13}^*-(4)$, soit par dessous le plan, C_{13}^* a donc une configuration **R**.



Moyen mnémotechnique : R comme « heure » correspond au sens des aiguilles d'une montre.

• Pour C_{17}^* :



Au rang 1 ${}_8\text{O}$ l'emporte sur ${}_6\text{C}$. Au rang 2 ${}_8\text{O}$ l'emporte sur ${}_6\text{C}$ qui l'emporte sur ${}_1\text{H}$.

Si on regarde dans la direction $\text{C}_{17}^*-\text{C}_{16}$, la rotation (1) vers (2) vers (3) s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre. C_{17}^* a donc la configuration **R**.



Si l'on « voit mal dans l'espace » les modèles moléculaires permettent de mieux visualiser les molécules.

Méthode n° 2

Une molécule présente $2C^*$, existe-t-elle sous la forme de $2^2 = 4$ stéréoisomères ?

→ Savoir faire

- 1 Déterminer les configurations absolues des C^* .
- 2 Utiliser la projection de Cram décalée pour dessiner les différents stéréoisomères en plaçant les substituants des C^* dans l'ordre que vous souhaitez.
- 3 Dessiner *a priori* les $2^2 = 4$ stéréoisomères.
- 4 Conclure en regardant s'il n'y a pas d'élément de symétrie dans la molécule.

→ Application

L'acide tartrique $HOOC-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{C^*}}H-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{C^*}}H-COOH$ présente deux atomes de C^* .

- a) Préciser le nombre de stéréoisomères de cette molécule en les dessinant et en précisant les configurations absolues des C^* .
- b) Quelles relations existe-t-il entre ces stéréoisomères ?

Solution

- a) 1 Il faut préciser l'ordre de priorité de C_2^* et de C_3^* .

Les substituants de C_2^* sont : $-OH$, $-C_3^*$, $-COOH$ et H .

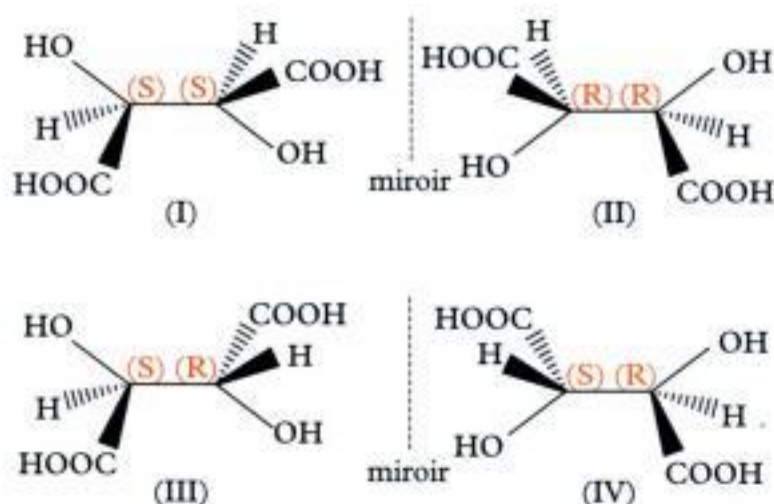


D'où l'ordre de priorité pour C_2^* :



On a le même ordre pour C_3^* . D'où :

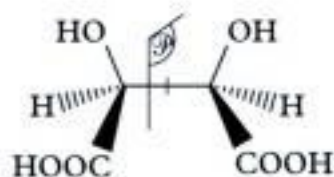
2, 3





Ne modifier que deux substituants d'un seul C* pour obtenir l'autre couple d'énantiomères.

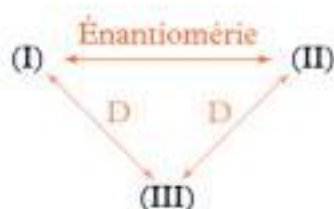
- ❶ (III) et (IV) représentent la même molécule ; on parle de la **forme méso** qui possède un plan de symétrie et qui est achirale :



L'acide tartrique a donc **3 stéréoisomères**.

- b)  Si les deux molécules ne sont pas énantiomères et ne diffèrent que par la configuration absolue d'un C*, alors elles sont diastéréoisomères.

Relations entre ces isomères :

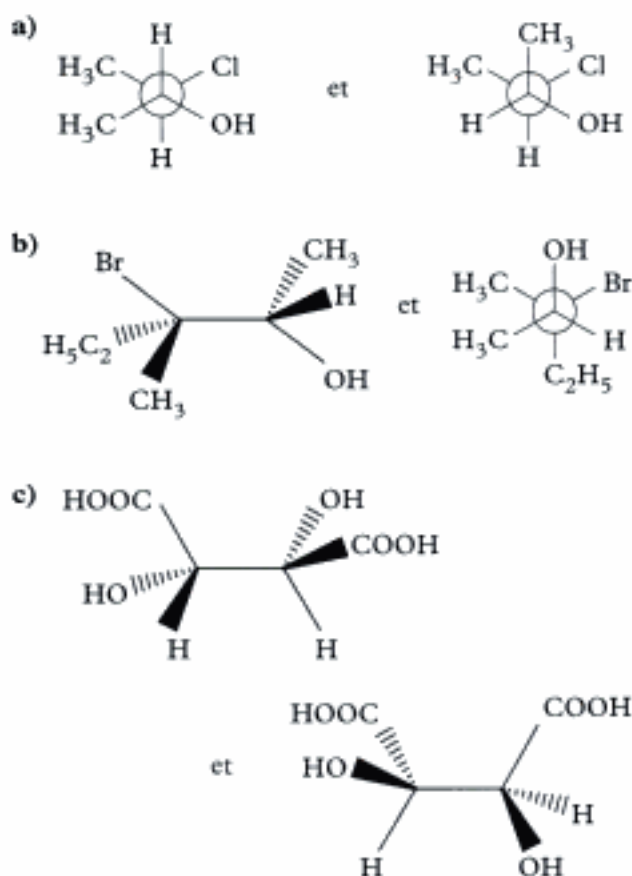


Exercices

Vrai ou faux ?

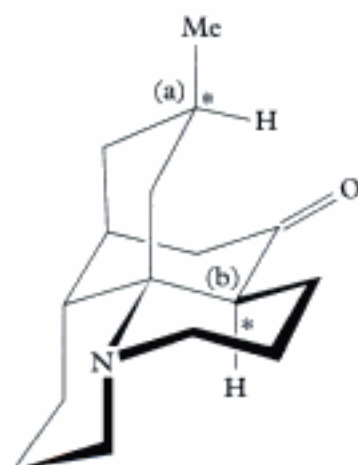
Ex. 1

Dans chacun des cas, les deux molécules représentées ci-dessous sont identiques :



Ex. 2

Les deux atomes de C* notés (a) et (b) de la molécule de lycopodine sont de configurations absolues R.



Exercices de niveau 1

Ex. 3 Isomérisie de constitution

Quelles sont les paires de composés identiques ?



Conformères

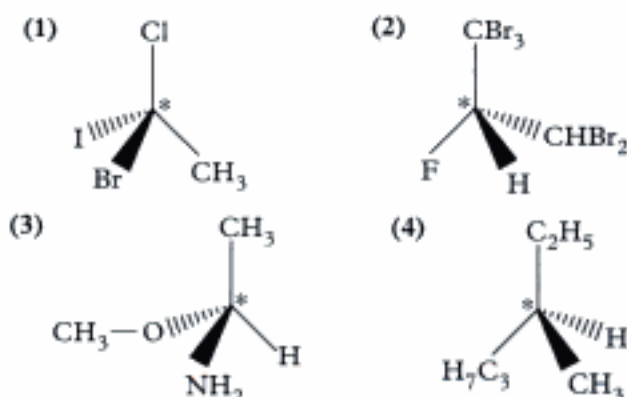
Ex. 4 Stabilité d'un conformère

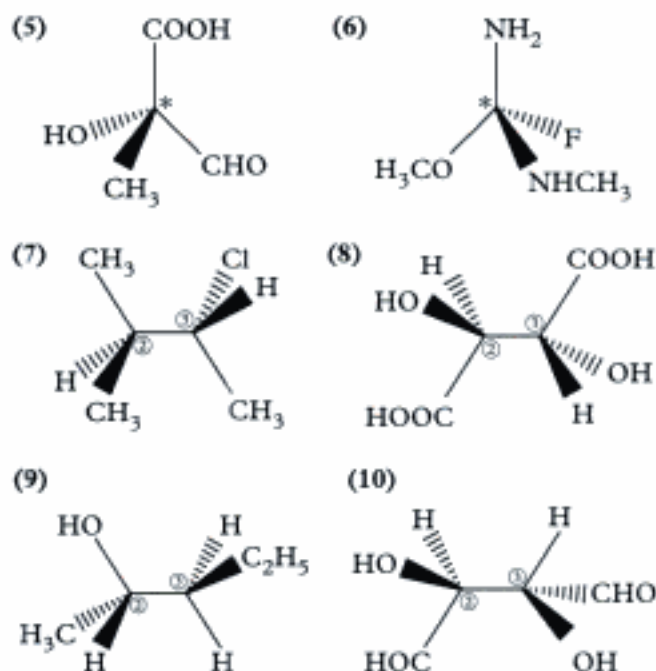
- a) Quel est le conformère d'énergie potentielle minimale du 2,3-diméthylbutane ?
- b) Quel est le conformère d'énergie potentielle maximale ?
- On utilisera les deux représentations de Cram et de Newman.

Isomères de configuration

Ex. 5 Chiralité

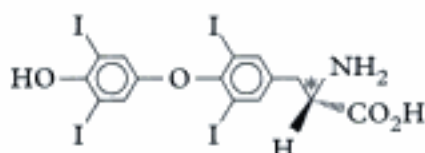
Préciser la nature R ou S des carbones asymétriques contenus dans les molécules chirales suivantes :





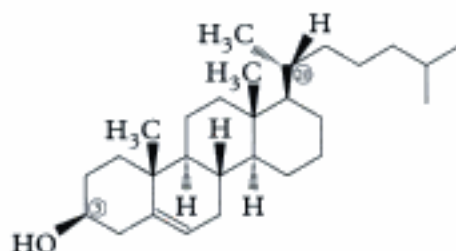
Ex. 6 Molécules naturelles humaines

1) La thyroxine est une hormone isolée de la thyroïde.



Quelle est la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique ?

2) La molécule de cholestérol :



a) Quel est le nombre de carbones asymétriques ?

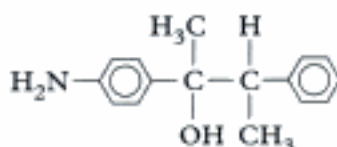
Quel est le nombre maximal de stéréoisomères ?

b) Déterminer les configurations absolues des atomes de C* : C₃ et C₂₀.

3) L'acide lactique ou acide 2-hydroxypropanoïque provient de l'activité musculaire. Représenter l'énantiomère R.

Ex. 7 Relation entre stéréoisomères

Soit la molécule A :



a) Quel est le nombre de stéréoisomères de A ?

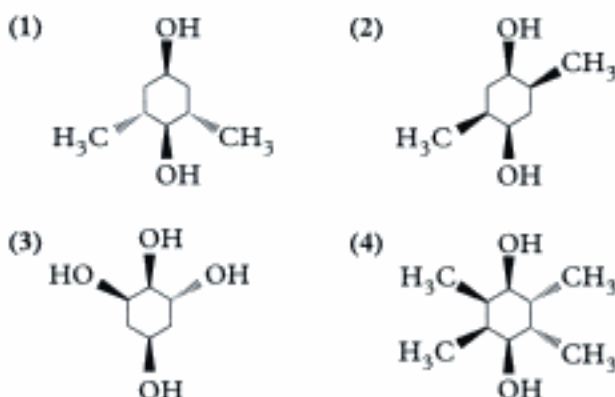
b) Les représenter en projection de Cram décalée.

c) Quelles sont les relations existantes entre ces différents stéréoisomères ?

d) Préciser les configurations absolues des C*.

Ex. 8 Dérivés chiraux du cyclohexane-1,4-diol *cis*

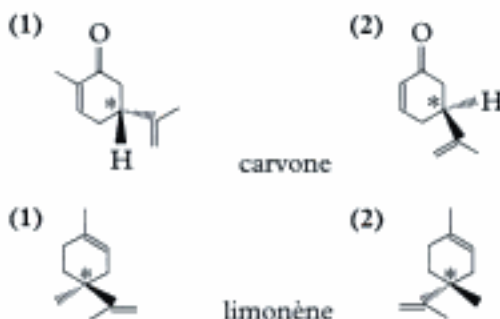
On cherche à déterminer la chiralité d'un composé cyclique, on peut dans ce cas considérer le cycle comme plan.



Parmi les molécules présentées, quelles sont celles qui sont chirales ?

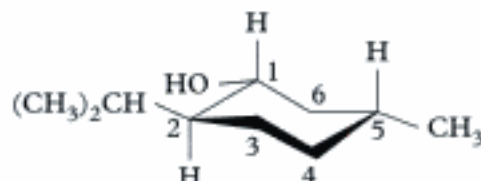
Ex. 9 Énantiomérie et parfums

Préciser les configurations absolues des atomes de C* présents dans les molécules de carvone et de limonène :



Ex. 10 Étude du menthol

Il s'agit d'un cyclohexane trisubstitué dont la molécule possède une très forte odeur de menthe.



a) Combien de C* comporte cette molécule ?

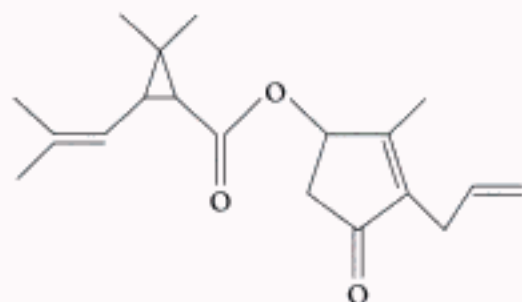
b) Quel est le nombre de stéréoisomères de cette molécule ?

c) Préciser les configurations absolues des C*.

Ex. 11 L'esbiol

Il s'agit d'un insecticide connu pour son action rapide et sa faible toxicité sur les mammifères.

a) Indiquer les carbones asymétriques.



b) Combien de stéréoisomères de configuration cette molécule présente-t-elle ?

c) Combien sont optiquement actifs ?

(E.N.S.)

Diastéréoisomérisation

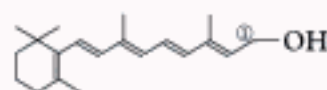
Ex. 12 Diastéréoisomérisation Z, E

Préciser les formules des diastéréoisomères des composés suivants :

- a) but-2-ène ;
- b) pent-2-ène ;
- c) hexa-2,4-diène ;
- d) 2-méthylpent-2-éanal.

Ex. 13 Molécules issues de médicaments

• La vitamine A



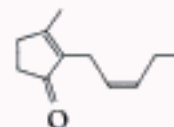
• Le moénocinol



Préciser les configurations Z ou E des doubles liaisons.

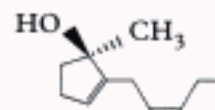
Ex. 14 La jasmone

Il s'agit d'un intermédiaire important dans le domaine de la parfumerie.



a) Préciser les caractéristiques des doubles liaisons C=C.

b) La jasmone admet comme précurseur, l'alcool suivant :



Quel est le nombre de stéréoisomères de cette molécule ?

Indications

Ex. 2

Isoler les atomes de C* ainsi que leur environnement pour pouvoir appliquer les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Ex. 3

Les représentations topologiques des molécules sont très utiles : les dessiner.

Ex. 4

Tenir compte des répulsions entre groupements volumineux.

Ex. 5

Il faut procéder au classement des substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Ex. 6

b) Isoler les parties de molécules intéressantes.

Ex. 8

Si une molécule est chirale, elle n'est pas superposable à son image dans le miroir. Utiliser les symétries évidentes.

Ex. 12 Ex. 13 Ex. 14

Les règles de Cahn, Ingold et Prelog s'appliquent pour chaque atome de carbone AX₃ permettant ainsi de classer leurs substituants.

Hidden page

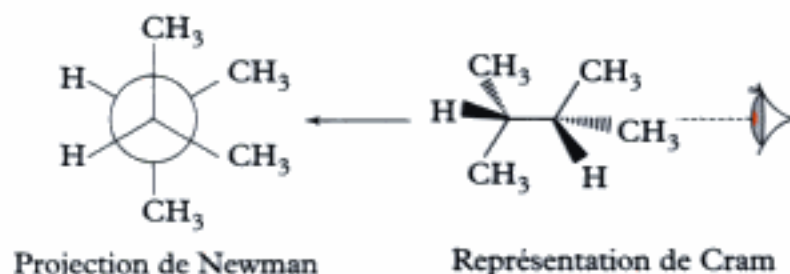
b)  : ces deux molécules sont **identiques**.

c)  : ces deux molécules sont **différentes**.

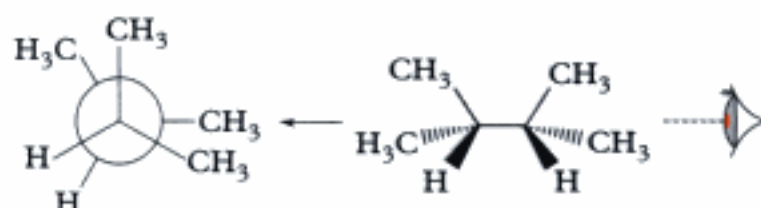
d) Ces deux molécules sont **différentes**.

Exercice 4

a) Un conformère d'énergie potentielle minimale correspond à une conformation décalée.



b) L'énergie potentielle d'une molécule est maximale lorsque les groupes sont éclipsés.



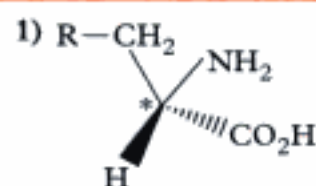
La répulsion entre les groupements méthyle est responsable de la différence d'énergie potentielle.

Exercice 5

On applique les règles de priorité Cahn, Ingold et Prelog :

- (1) $-_{53}\text{I} > -_{35}\text{Br} > -_{17}\text{Cl} > -_6\text{CH}_3$: **S** ;
- (2) $-_9\text{F} > -_6\text{CBr}_3 > -_6\text{CHBr}_2 > -\text{H}$: **S** ;
- (3) $-_8\text{OCH}_3 > -_7\text{NH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{H}$: **S** ;
- (4) $-\text{C}_3\text{H}_7 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$: **R** ;
- (5) $-_8\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{CH}_3$: **S** ;
- (6) $-_9\text{F} > -_8\text{OCH}_3 > -_7\text{NHCH}_3 > -_7\text{NH}_2$: **R** ;
- (7) $\text{C}_{(2)}$ n'est pas asymétrique ; $-_{17}\text{Cl} > -_6\text{C}-\text{C} > -\text{CH}_3 > -\text{H} \Rightarrow \text{C}_{(3)}$: **R** ;
- (8) $-_8\text{OH} > -_6\text{COOH} > -\text{autre C}^* > -\text{H} \Rightarrow \text{C}_{(2)}$: **S** ; $\text{C}_{(3)}$: **R** ;
- (9) $\text{C}_{(3)}$ n'est pas asymétrique ; $-_8\text{OH} > -_6\text{C}_{(3)} > -\text{CH}_3 > -\text{H} \Rightarrow \text{C}_{(2)}$: **S** ;
- (10) $-_8\text{OH} > -_6\text{CHO} > -\text{autre C}^* > -\text{H} \Rightarrow \text{C}_{(2)}$: **S** ; $\text{C}_{(3)}$: **R**.

Exercice 6



Ordre de priorité :

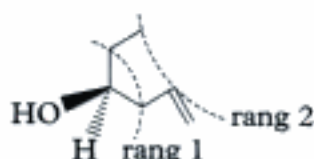
$-_7\text{NH}_2 > -_6\text{CO}_2\text{H} > -\text{CH}_2 > -\text{R} > -\text{H}$.

Le C* de la thyroxine a une configuration absolue S.

2) a) Il y a **huit** carbones asymétriques dans le cholestérol, donc au maximum $2^8 = 256$ stéréoisomères.

b) Isolons sur le dessin les C* avec leurs environnements.

• pour C₃^{*} :

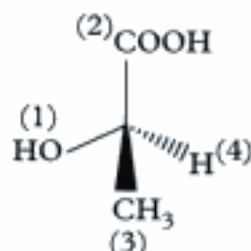


Pour les deux carbones, pas de différence au rang 1 ; au rang 2, l'atome de C doublement lié est numéro 2 (le numéro 1 est l'atome O).

D'où :  : **configuration absolue S pour C₃^{*}**.

•  Pour C₂₀^{*} : **configuration absolue R pour C₂₀^{*}**.

3) Acide 2-hydroxypropanoïque : $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$; énantiomère R :

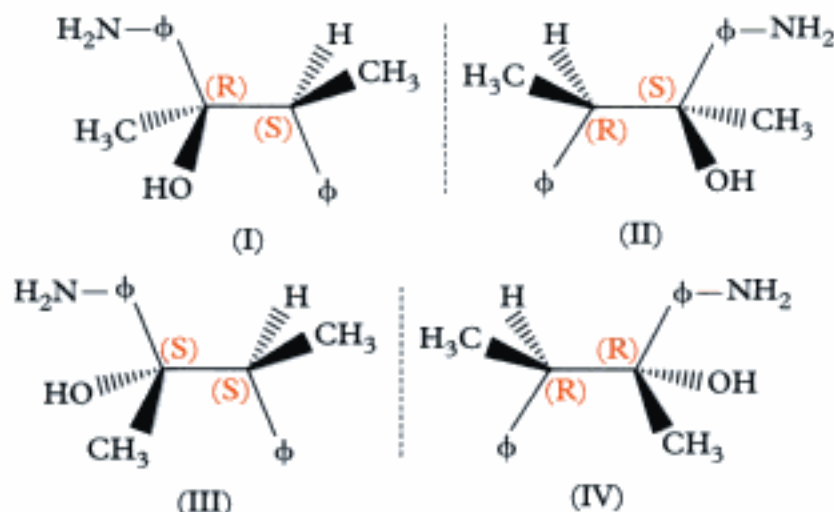


Exercice 7

a) Deux C* \Rightarrow quatre stéréoisomères

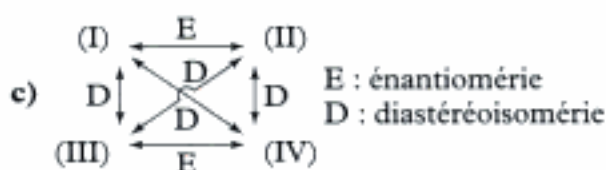
 Ceci est vrai car la molécule A ne possède ni centre, ni axe, ni plan de symétrie.

b) et d)





Ne modifier que deux substituants pour inverser la configuration absolue d'un C*. Ne modifier qu'un seul C* pour obtenir l'autre couple d'énantiomères.

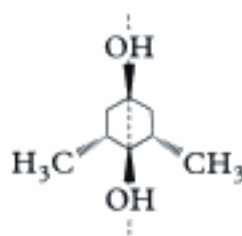


Exercice 8

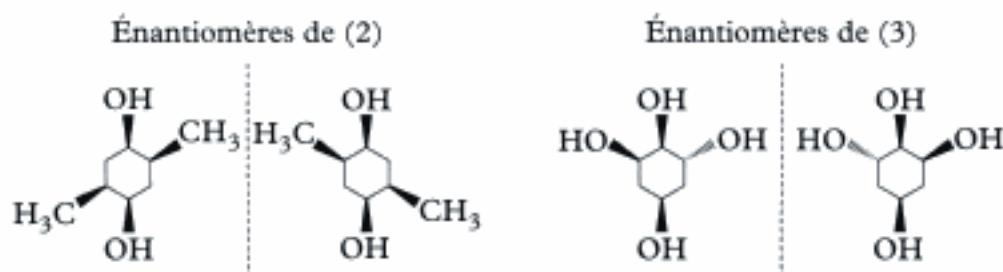


Si une molécule possède un élément de symétrie, elle n'est pas chirale.

(1) présente un plan de symétrie (en pointillés) : elle n'est pas chirale.

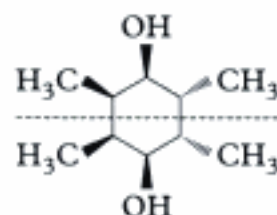


(2) et (3) ne présentent pas de plan de symétrie : ce sont des molécules **chirales**.



Dans les deux cas, les molécules ne sont pas superposables.

(4) présente un plan de symétrie : elle n'est pas chirale :



Exercice 9

Carvone (1) C* : R ; limonène (1) C* : S.

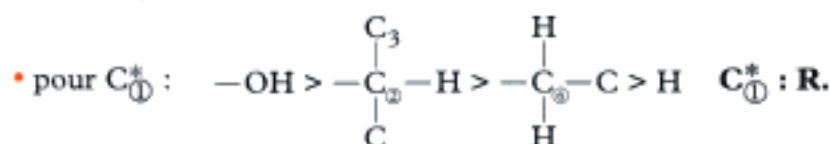


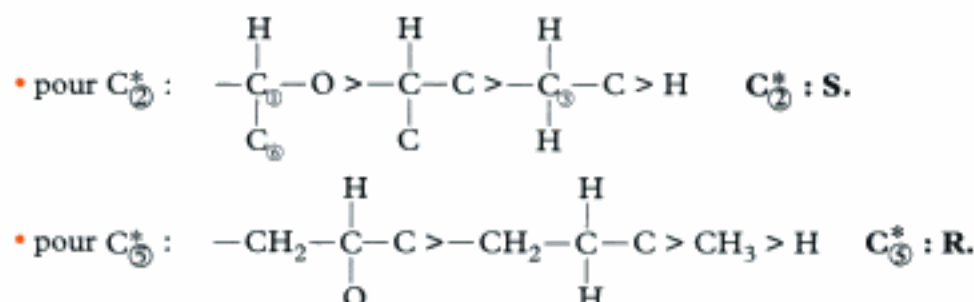
Exercice 10

a) Il y a trois C* dans la molécule de menthol : C₁, C₂ et C₃.

b) Il existe *a priori* $2^3 = 8$ stéréoisomères du menthol.

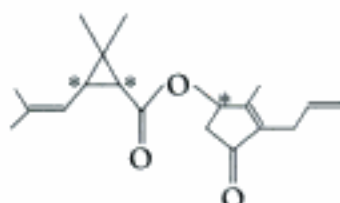
c) Ordre de priorité :





Exercice 11

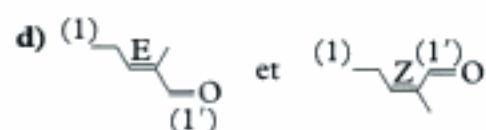
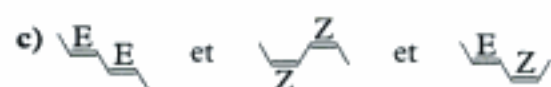
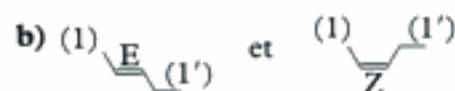
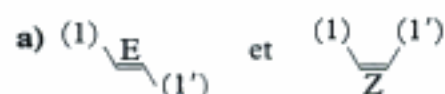
a) L'esbiol possède **trois** C^* marqués d'un astérisque :



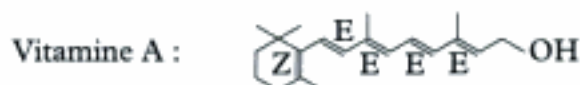
b) Il y a $2^3 = 8$ **stéréoisomères** possibles.

c) Tous ces isomères sont *a priori* optiquement actifs, la molécule ne possédant aucun élément de symétrie.

Exercice 12

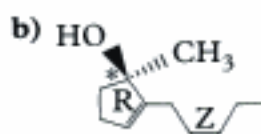
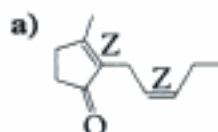


Exercice 13



Toutes les doubles liaisons ne sont pas forcément Z ou E.
Dans le moénocinol on ne peut pas établir d'ordre de priorité pour deux doubles liaisons.

Exercice 14



L'alcool précurseur a un carbone asymétrique et une double liaison et ne possède aucun élément de symétrie ; il peut donc exister sous la forme de **quatre stéréoisomères** : (R-Z) ; (S-Z) ; (R-E) ; (S-E) .

Réactivité de la double liaison carbone-carbone

Introduction

Après avoir abordé quelques notions générales de chimie organique, nous allons aborder dans ce chapitre des réactions dites d'addition ainsi que des réactions de coupure oxydante se produisant sur des substrats carbonés insaturés du type AX_3 .

Plan du chapitre 10

A. Généralités	296
1. Structure électronique de la double liaison $C=C$	296
2. Les réactions d'addition	296
3. Définitions	297
B. Addition des halogénures d'hydrogène	298
1. Régiosélectivité de l'addition : la règle de Markovnikov	299
2. Stéréochimie de l'addition	299
C. Hydratation acido-catalysée	300
1. Aspect expérimental	301
2. Mécanisme réactionnel	301
D. Addition des dihalogènes	302
1. Mécanisme réactionnel : stéréospécificité de l'addition	302
2. Influence de la stabilité de l'ion halonium ponté	303
E. Addition radicalaire	304
1. Génération de radicaux carbonés	304
2. Addition radicalaire de HBr sur un alcène dissymétrique : l'effet Kharash	305
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	306
Énoncés des exercices	311
Indications	313
Solutions des exercices	314

A. Généralités

A.1. Structure électronique de la double liaison C=C

Elle est présente dans les alcènes ou oléfines : elle comprend une liaison σ et une liaison π :



La liaison π est plus réactive que la liaison σ ; elle est responsable du **caractère insaturé des alcènes**, qui réagissent selon des **réactions d'addition**.

En empêchant la libre rotation autour des deux atomes de C, elle donne naissance à des **diastéréoisomères** (voir chapitre 9).

Quelques valeurs numériques :

Liaison	C=C	C—C	C—H
$E_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	615	348	414
d / pm	133	154	110

• Stabilité relative des alcènes

Deux configurations particulières interviennent dans les alcènes : l'isomère Z et l'isomère E.

Par suite de l'encombrement provoqué par la présence, sur deux atomes de carbone (AX_3) voisins, de deux groupes carbonés, l'isomère E est le plus stable (fig. 1).

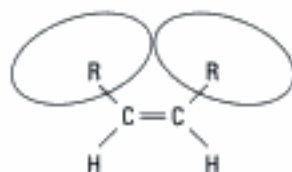


Fig. 1 – Encombrement stérique dans l'isomère Z.

A.2. Les réactions d'addition

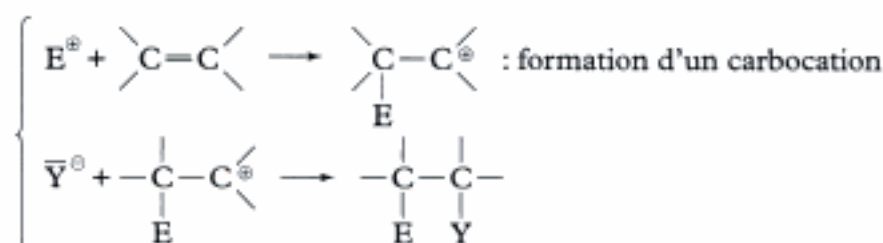
La double liaison, site riche en électrons, d'un substrat carboné est particulièrement réactive vis-à-vis :

- des **réactifs électrophiles** (pauvres en électrons), avec lesquels elle donne lieu à des **réactions d'addition électrophile** Ad_E ;
- des **réactifs radicalaires**, avec lesquels on obtient des **réactions d'addition radicalaire** Ad_R .

A.2.1 – Mécanismes¹ d'addition électrophile avec un réactif dissymétrique

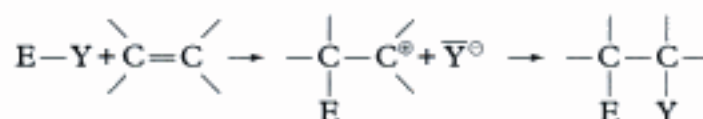
Le réactant $\text{E}-\text{Y}$ se dissocie en E^\oplus , réactif électrophile, et $\bar{\text{Y}}^\ominus$, partie nucléophile.

• Mécanisme (A) :



1. Les différents mécanismes sont suggérés par des études cinétiques qui permettent de déterminer les ordres partiels par rapport à chaque réactif (substrat + réactif).

• **Mécanisme (B) :**



• **Mécanisme (C) :**



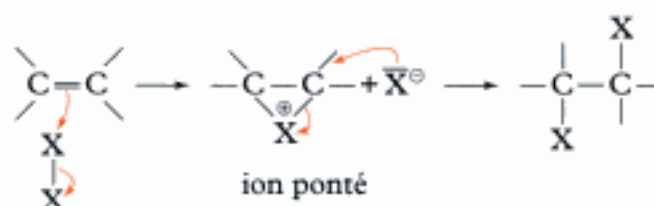
1. $\text{Ad}_{\text{E}2}$: deux réactifs sont en présence dans l'acte déterminant la vitesse.

2. $\text{Ad}_{\text{E}3}$: trois réactifs sont en présence dans l'acte déterminant la vitesse.

• Les mécanismes (A) et (B) correspondent à des **additions électrophiles bimoléculaires : $\text{Ad}_{\text{E}2}$** ¹. Dans le mécanisme (A), le carbocation est libre du contre-ion Y^{\ominus} lors de sa formation, alors que dans (B), il existe sous forme de paire d'ions avant réaction.

• Le mécanisme (C) implique le transfert des parties électrophile et nucléophile à partir de deux molécules de réactifs $\text{E}-\text{Y}$. Il est désigné sous le nom d'**addition électrophile trimoléculaire $\text{Ad}_{\text{E}3}$** ².

A.2.2 – Mécanisme d'addition électrophile avec un réactant symétrique



L'étape cinétiquement déterminante correspond à la formation d'un ion ponté, d'énergie potentielle élevée, puis la partie négative attaque rapidement l'ion ponté en donnant le produit d'addition.

A.3. Définitions

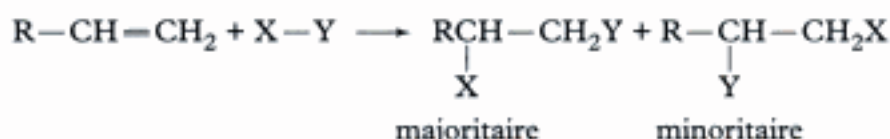
Liées à la zone d'attaque du réactif et à la stéréochimie de l'addition, elles permettent de caractériser la sélectivité et la spécificité d'une réaction.

Définition 1

Une réaction est dite **régiosélective** lorsque le réactif attaque préférentiellement une partie du substrat. La réaction devient **régiospécifique** lorsqu'un seul produit est obtenu.

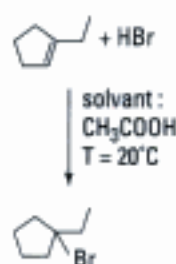
Exemples :

• Régiosélectivité :



Hidden page

1. Exemple de réaction :



1-bromo-1-éthylcyclohexane

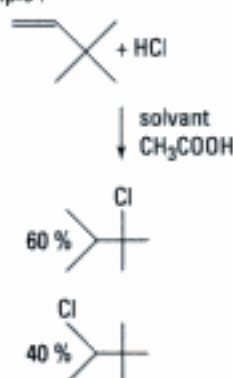
2. HCl réagit très lentement et cette réaction n'est pas un mode de préparation des chloroalcane. HBr est le plus utilisé, car HI donne des iodoalcane peu stables.

3. Vladimir Markovnikov (1838-1904), chimiste russe, formula sa règle en 1869 à l'université de Moscou.

4. Un carbocation est d'autant plus stable que l'atome de carbone porteur de la lacune électronique est :

- substitué par des groupements carbonés
- ou que la charge \oplus peut être délocalisée par mésomérie.

5. Le carbocation apparaît comme l'un des intermédiaires de cette réaction comme le montrent ses possibles réarrangements ; par exemple :



Le produit majoritaire est obtenu après réarrangement du carbocation intermédiaire.

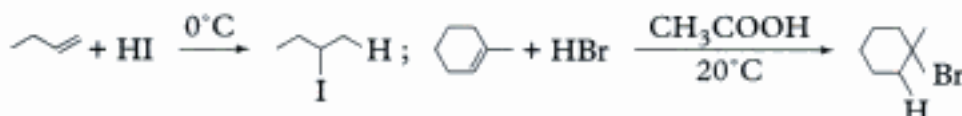
Pour réaliser cette addition, on peut dissoudre HX dans un solvant, comme CH_3COOH ou CH_2Cl_2 , ou faire buller l'halogénure d'hydrogène gazeux dans l'alcène utilisé comme solvant¹.

Ordre de réactivité des halogénures d'hydrogène² : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

B.1. Régiosélectivité de l'addition : la règle de Markovnikov

L'halogénure d'hydrogène, HCl(g) , HBr(g) , HI(g) , peut être utilisé seul, ou en solution dans l'acide éthanoïque ou dans l'eau.

B.1.1 – Aspect expérimental



B.1.2 – Règle de Markovnikov³

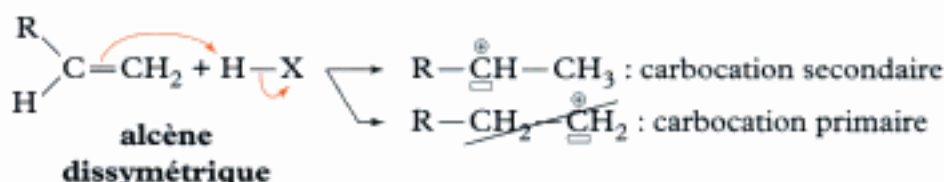
Propriété 2

Lors de l'addition d'un réactant $\text{H}^{+\delta}-\text{A}^{-\delta}$ à un alcène dissymétrique, l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné, c'est-à-dire le moins substitué.

B.1.3 – Mécanisme réactionnel

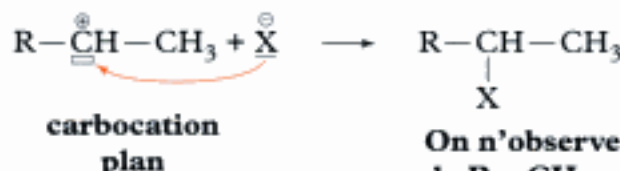
Mécanisme de l'addition électrophile de HX sur un alcène :

- 1^{re} étape cinétiquement déterminante : formation d'un carbocation⁴



L'énergie d'activation pour obtenir $\text{C}_{\text{II}}^{\oplus}$ est plus faible que celle nécessaire pour obtenir $\text{C}_{\text{I}}^{\oplus}$: le $\text{C}_{\text{I}}^{\oplus}$ ne se forme pas.

- 2^e étape rapide :



Le passage par le carbocation⁵ le plus substitué constitue l'explication théorique à la règle de Markovnikov sur la régiosélectivité de l'addition.

B.2. Stéréochimie de l'addition

Bien que la régiosélectivité de la réaction ne soit jamais mise en cause, la stéréochimie de l'addition ne semble pas obéir à une racémisation totale comme l'oblige le passage par un carbocation.

L'addition de HX sur les alcènes a été beaucoup étudiée, tant du point de vue mécanistique que stéréochimique.

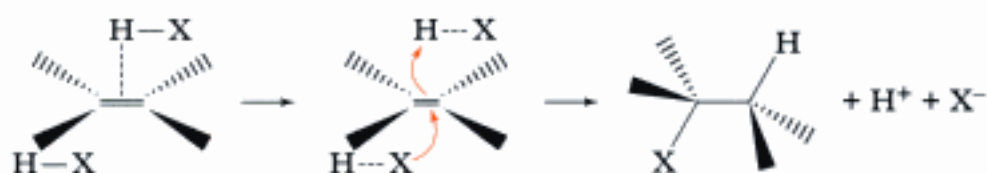
L'étude cinétique met en évidence des expressions complexes pour la vitesse de la réaction montrant que plusieurs mécanismes interviennent.

Pour l'addition de HBr et de HCl aux alcènes, une importante contribution à la vitesse globale est due à un mécanisme Ad_E3 :

$$v = k_3 [\text{alcène}][\text{HX}]^2.$$

C'est le cas lors de l'addition de HCl au 2-méthylbut-1-ène, au 2-méthylbut-2-ène, au 1-méthylcyclopentène et au cyclohexène, ainsi que lors de l'addition de HBr au cyclohexène.

L'addition des halogénures d'hydrogène est *anti* dans le cas d'un mécanisme Ad_E3 .



Cette *anti*-addition a été vérifiée lors de la réaction de HBr avec le 1,2-diméthylcyclohexène, les (Z) et (E) but-2-ène.

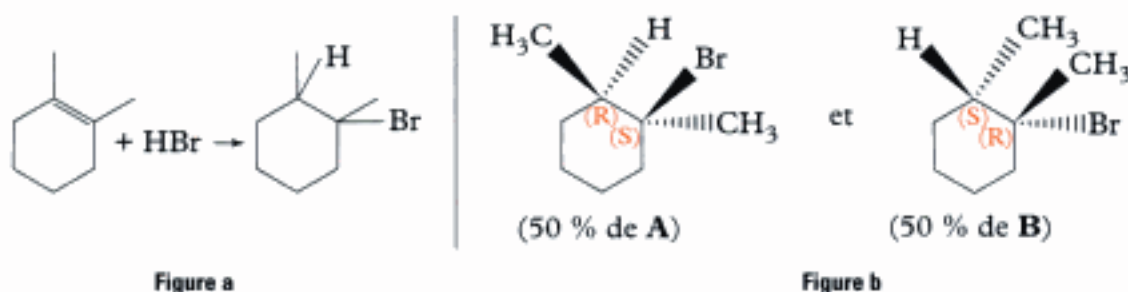
Application 1 Addition de HBr au 1,2-diméthylcyclohexène

En accord avec une addition *anti*, préciser la formule développée et la stéréochimie du produit de l'addition de HBr sur le 1,2-diméthylcyclohexène.

Solution

L'alcène étant symétrique, il n'y a pas de problème de régiosélectivité (fig. a).

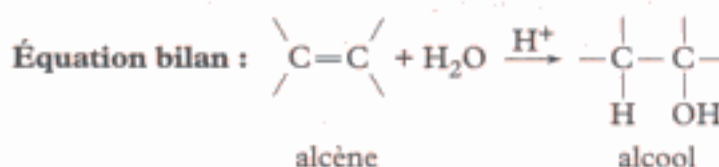
Stéréochimie : H et Br se fixent de part et d'autre du plan de la double liaison (fig. b).



Le mélange est racémique.

C. Hydratation acido-catalysée

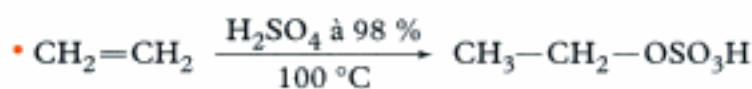
Propriété 3



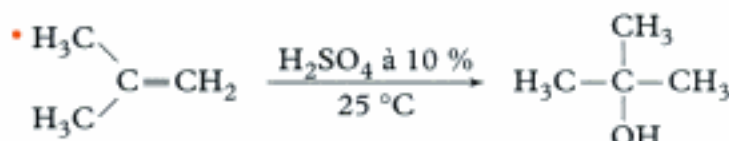
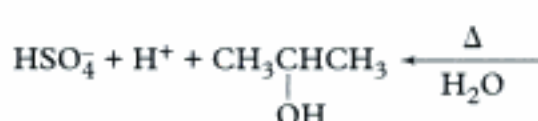
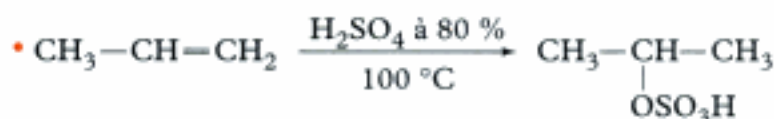
C.1. Aspect expérimental

La difficulté de l'hydratation, lorsque l'on s'adresse à des alcènes peu substitués, nécessite l'emploi d'acide sulfurique concentré à haute température.

Exemples :



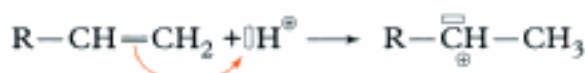
hydrogénosulfate
d'éthyle



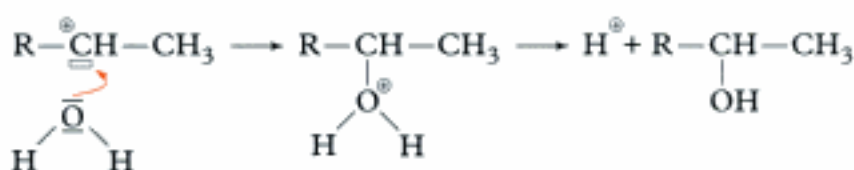
C.2. Mécanisme réactionnel

Mécanisme réactionnel de l'hydratation acido-catalysée des alcènes :

- 1^{re} étape, cinétiquement déterminante : elle correspond à la formation d'un carbocation, le plus substitué possible par des groupes alkyle ou stabilisé par mésomérie (délocalisation électronique) :



- 2^e étape rapide : addition d'une molécule d'eau² :

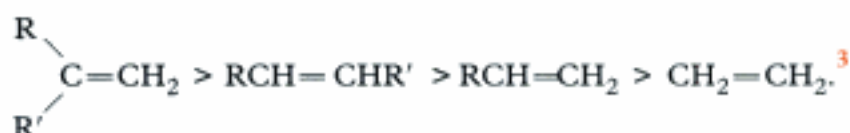


un ion oxonium

alcool racémique

L'hydratation d'un alcène dissymétrique suit la **règle de Markovnikov**.

La formation du carbocation étant favorisée dans l'ordre $\text{C}^{\text{III}} > \text{C}^{\text{II}} > \text{C}^{\text{I}}$, l'ordre de réactivité des alcènes est le même :



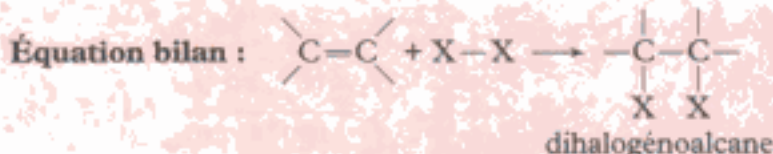
1. Le symbole Δ placé au-dessus de la flèche séparant les réactifs et les produits signifie que la réaction nécessite un chauffage prolongé pour arriver à son terme.

2. Comme $\bar{\text{X}}^\ominus$, H_2O est un nucléophile.

3. > : plus réactif que.

D. Addition des dihalogènes

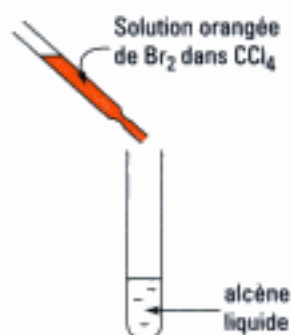
Propriété 4



On parle de réaction de **dihalogénation**.

Les alcènes réagissent rapidement avec le dibrome à température ambiante en l'absence de lumière¹. Ceci constitue d'ailleurs un test analytique de la présence d'une double liaison dans un substrat carboné : en effet la solution de dibrome, orangée dans CCl_4 , mise en présence d'un alcène se décolore instantanément tant que l'alcène est en excès. Si l'on teste au papier pH humide l'atmosphère au-dessus de la solution, on constate que le papier pH n'indique pas la présence d'un acide.

1. Test analytique :



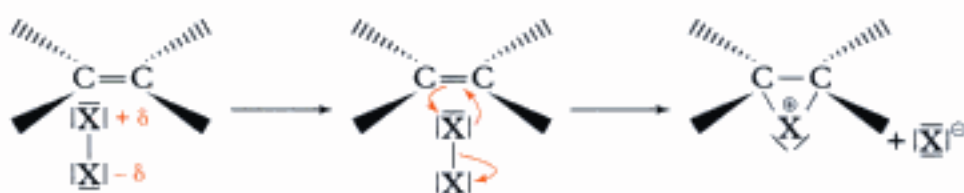
La solution dans le tube à essai reste incolore après addition de Br_2 .

D.1. Mécanisme réactionnel : stéréospécificité de l'addition

L'étude stéréochimique des produits obtenus montre que la réaction d'addition électrophile de X_2 sur un alcène suit une **addition essentiellement anti**.

Mécanisme réactionnel de l'addition électrophile des dihalogènes sur les alcènes :

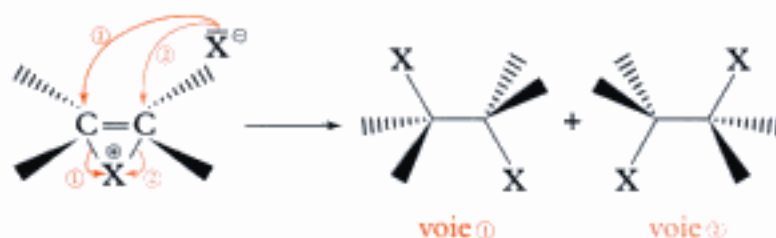
- 1^{re} étape cinétiquement limitante : formation d'un **ion halonium ponté**.



Polarisation de la molécule de dihalogène à l'approche de la double liaison

Ion halonium ponté : charge \oplus

- 2^e étape rapide : compte tenu de la gêne stérique provoquée par la fixation de X, la partie négative X^- attaque du côté opposé à X déjà fixé \Rightarrow addition **anti**.

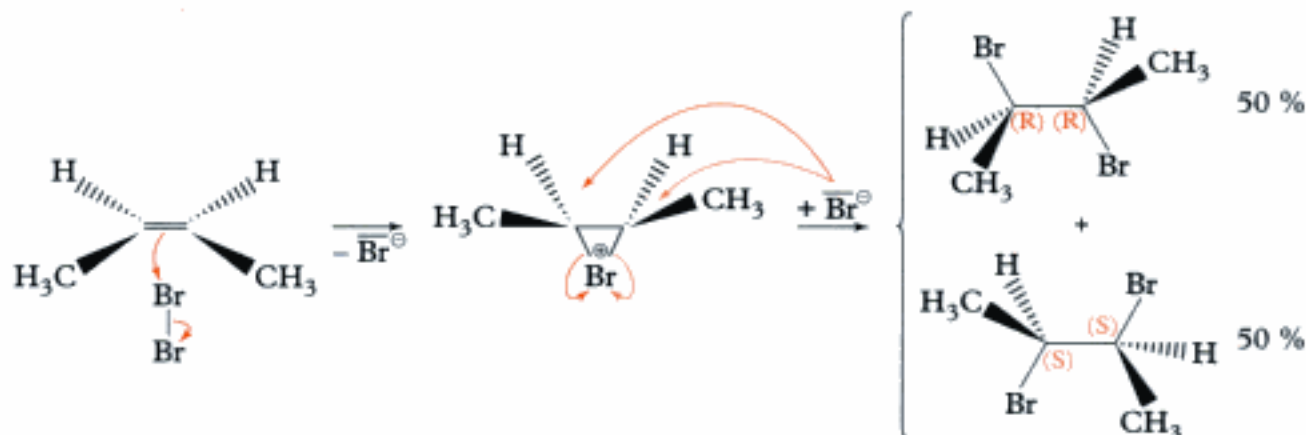


On obtient un **mélange racémique**.

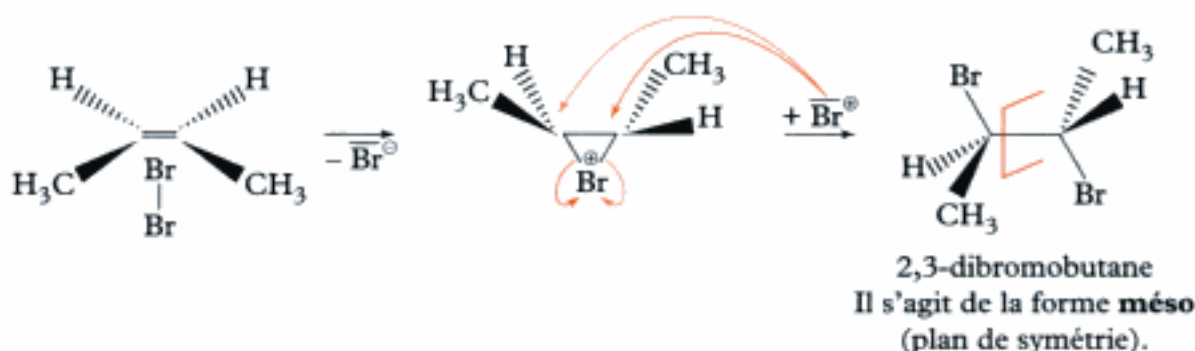
Application 2 Stéréochimie et formules développées des produits d'addition de Br₂ sur les but-2-ène (E) et (Z).

Solution

a) À partir du (Z) but-2-ène :



b) À partir du (E) but-2-ène :



1.

Alcène	Réactivité relative
	1
	0,3
	$3 \cdot 10^{-4}$
	10^{-7}
	$3 \cdot 10^{-10}$

La réactivité de l'alcène vis-à-vis de la dihalogénéation dépend de sa structure électronique, c'est-à-dire des substituants de la double liaison¹ :

- les substituants donneurs d'électrons vont augmenter la vitesse de la réaction ;
- les substituants attracteurs d'électrons vont diminuer fortement la réactivité de la double liaison.

D.2. Influence de la stabilité de l'ion halonium ponté

De nombreuses expériences réalisées avec des alcènes dont l'un des substituants est un cycle benzénique montrent l'existence d'un certain pourcentage d'addition *syn*.

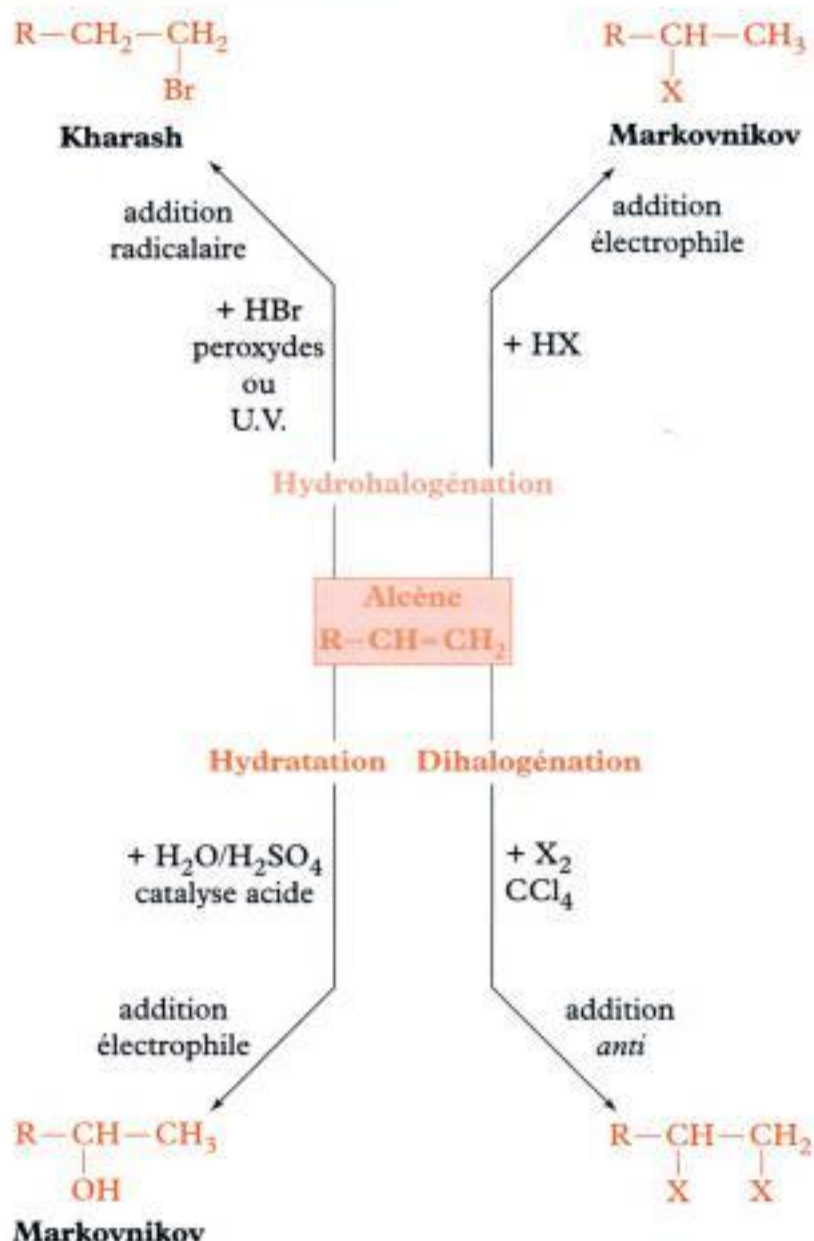
Les structures de Lewis de l'ion bromonium peuvent être décrites par trois formes mésomères (fig. 2).

Lorsque la charge + peut être délocalisée, on assiste au passage par un intermédiaire **carbocationique plan** à partir duquel une addition *syn* est possible.

Hidden page

L'essentiel

✓ Réactivité de la double liaison C=C



✓ Régiosélectivité et stéréosélectivité de l'addition

- Une réaction est dite **régiosélective** lorsque le réactif attaque préférentiellement une partie du substrat. La réaction devient **régiospécifique** lorsqu'un seul produit est obtenu.
- Une réaction est dite **stéréosélective** lorsqu'elle aboutit à la formation prédominante d'un stéréoisomère. La réaction devient **stéréospécifique** lorsqu'elle ne fournit qu'un seul stéréoisomère.
- La régiosélectivité d'une addition électrophile est déterminée par la **règle de Markovnikov** : lors de l'addition d'un réactant $H^{\delta+}-A^{\delta-}$ à un alcène dissymétrique, on obtient le produit le plus substitué par formation intermédiaire du carbocation le plus substitué ou le plus stabilisé par mésomérie.

- La régiosélectivité d'une addition radicalaire est déterminée par l'**effet Kharash** : on obtient le produit d'addition *anti*-Markovnikov (formation préférentielle du radical le plus stable).
- Une **addition *anti*** correspond à la fixation de deux atomes ou groupes issus du réactif de part et d'autre du plan de la double liaison (réaction stéréospécifique) : lors de l'addition *anti* de X_2 on obtient un **mélange racémique** de deux dihalogénoalcane.

Mise en œuvre

Méthode n° 1

Comment passer d'un alcène à un halogénoalcane ?

→ Savoir faire

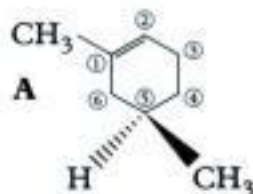
- 1 Examiner les conditions opératoires : en milieu ionique, on a affaire à une addition électrophile de $H-X$.
- 2 Écrire la formule du carbocation le plus stable, obtenu par addition de H^+ .
- 3 Ajouter ensuite la partie négative X^- .
- 4 Vérifier que l'halogénoalcane est le plus substitué possible.

→ Application

Soit l'alcène **A**.

Traité par un courant de chlorure d'hydrogène gazeux, **A** donne naissance à deux produits **B** et **C**.

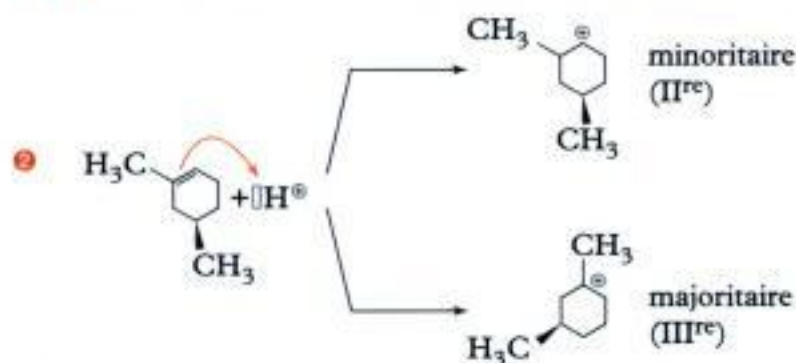
- Préciser leur mécanisme d'obtention.
- Quelle relation de stéréoisomérisation lie **B** et **C** ?



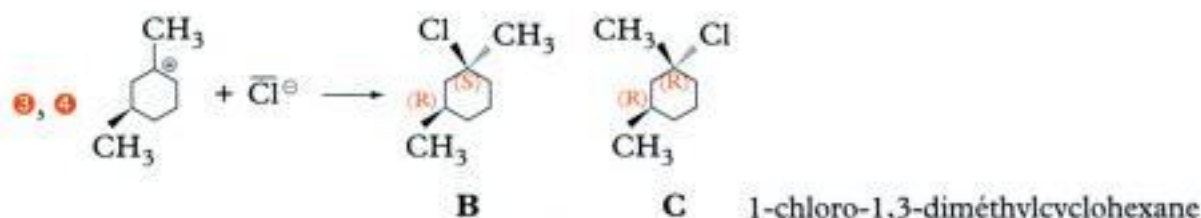
Solution

HCl va réagir avec la double liaison $C=C$.

- 1 Dans des conditions ioniques, la première étape correspond à la formation d'un carbocation.



Le passage par un carbocation plan ($A + H^+$) tertiaire est suivi de l'attaque nucléophile rapide de Cl^- , de part et d'autre du plan du carbocation.



b) **B** et **C** ont les mêmes substituants, placés sur les mêmes atomes de carbone, mais ils ne sont pas images l'un de l'autre : **B** et **C** sont des **diastéréoisomères**.



Les produits **B** et **C** sont de configurations (1S, 3R) et (1R, 3R) donc non énantiomères.

Méthode n° 2

Comment passer d'un alcène à l'halogénoalcane le moins substitué ?

→ Savoir faire

- ① Envisager l'addition de HX (HBr essentiellement) dans des conditions radicalaires, présence de peroxydes organiques à la lumière UV.
- ② Écrire le mécanisme correspondant à l'effet Kharash.

→ Application

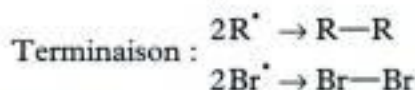
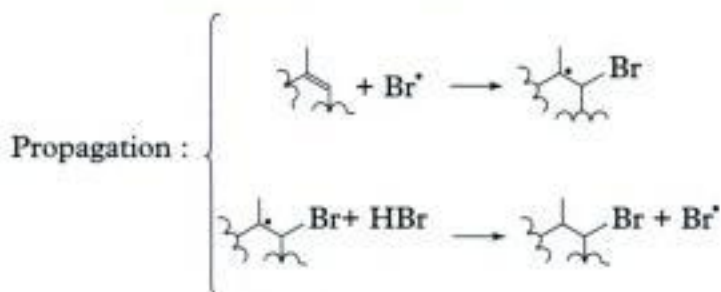
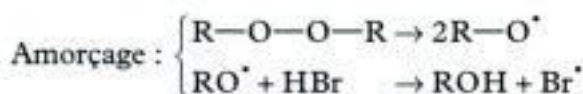
Mis en solution dans CCl_4 , **A** (cf. méthode 1) réagit avec HBr(g) en présence de peroxydes organiques.

- a) Quel est le mécanisme de la réaction ?
- b) Quels sont les produits obtenus ?

Solution

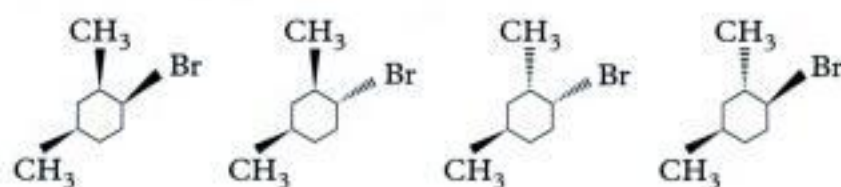
① Il s'agit d'une **addition radicalaire**.

a) ② **Mécanisme en chaîne linéaire**



La présence de peroxydes organiques empêche la formation d'ions et favorise un mécanisme radicalaire : c'est l'effet Kharash.

b) On obtient les produits d'addition *anti*-Markovnikov.



Il y a création de deux C* donc existence de quatre stéréoisomères.

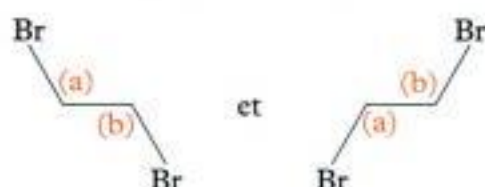
Méthode n° 3

Comment obtenir la stéréochimie des produits de l'addition de X_2 (Br_2 dans CCl_4) sur un alcène ?

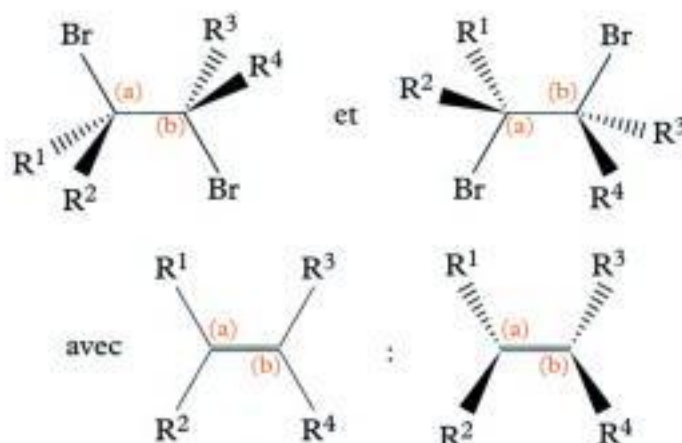
→ Savoir faire

Pour obtenir la stéréochimie, opérer ainsi :

① Mettre les deux Br en *anti* dans une projection de Cram :



② Placer les liaisons manquantes et les substituants comme ils apparaissent dans la molécule d'alcène :



→ Application

On additionne une solution de brome dans le CCl_4 sur **A** (cf. méthode 1).

On obtient deux produits d'addition **D** ($C_8H_{14}Br_2$).

a) Préciser le mécanisme de la réaction.

b) Identifier les différents produits **D**.

Solution

Il s'agit d'une addition électrophile de Br_2 .

Hidden page

Exercices

Q.C.M.

Ex. 1

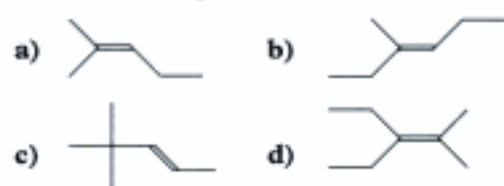
Dans un monobromoalcane issu de l'addition de HBr sur un alcène **A**, le pourcentage massique de brome est égal à 58,32 %. L'hydratation de **A** fournit un alcool tertiaire. **A** désigne :

- a) le but-1-ène ;
- b) le pent-2-ène ;
- c) le but-2-ène ;
- d) le méthylpropène.

Donnée : $M(\text{Br}) = 79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 2

La bromation d'un alcène **B** fournit un produit dans lequel le pourcentage massique de brome est égal à 62 %. L'addition de HBr sur **B** fournit un bromoalcane tertiaire. Quelle est la structure de **B** ?



Ex. 3

L'ozonolyse d'un alcène dont l'hydrolyse est effectuée en présence de zinc ne fournit que du propanedial.

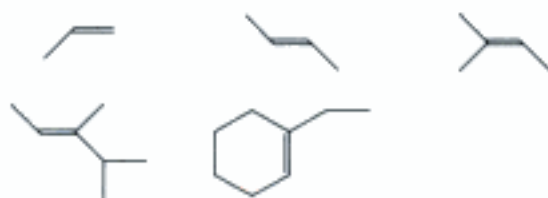
- a) Cet alcène est cyclique.
- b) Cet alcène possède deux doubles liaisons.
- c) Il s'agit du cyclohexa-1,3-diène.
- d) Il s'agit du cyclohexa-1,4-diène.

Niveau 1

Addition électrophile de H—X

Ex. 4 Addition électrophile de HBr

Préciser les produits de l'addition de HBr(g) sur les alcènes suivants :

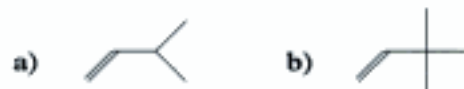


Nomenclature et stéréochimie éventuelle des produits.

Ex. 5 Addition de HBr et réarrangement de carbocations

L'addition électrophile de HBr à certains alcènes donne un mélange du bromoalcane prévu et d'un isomère formé par réarrangement.

Écrire le mécanisme de la formation et la structure des produits de la réaction de HBr avec :



Hydratation des alcènes

Ex. 6 Hydratation acido-catalysée des alcènes

a) Préciser les formules semi-développées des alcools obtenus par hydratation des alcènes suivants :



b) Préciser dans chaque cas le carbocation formé ; envisager un classement justifié par ordre de stabilité croissante.

Ex. 7 Faire son choix

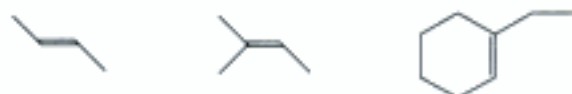
L'hydratation acido-catalysée d'un alcène conduit à la formation du 1-méthylcyclohexan-1-ol.

- a) Quelle est la formule semi-développée de cet alcène ?
- b) Préciser le mécanisme réactionnel.
- c) Y a-t-il un seul alcène possible ?
- d) Par quelle méthode pourrait-on distinguer les deux alcènes ?

Addition électrophile des dihalogènes

Ex. 8 Bromation des alcènes

Préciser la formule développée, la stéréochimie, le mécanisme réactionnel lors de la réaction du dibrome avec les alcènes suivants :



Ex. 9 Concurrence des additions *anti* et *syn*

Le traitement du (E)-2-phénylbut-2-ène par Br_2 dans l'acide éthanoïque à 30 °C donne 68 % de produits d'addition *anti* et 32 % de produits d'addition *syn*.

a) Préciser la stéréochimie des produits, ainsi que le mécanisme de leur obtention.

b) Quels sont les pourcentages des différents stéréoisomères ? Obtient-on un mélange racémique ?

Ex. 10 Diagramme E_p -C.R.

Prévoir le diagramme E_p -C.R. lors de la réaction de bromation du propène.

Ex. 11 L'acide oléique

Formule semi-développée :



L'addition de dibrome dans CCl_4 sur l'acide oléique fournit un couple de produits énantiomères (9S, 10S) et (9R, 10R).

Quelle est la géométrie, (Z) ou (E), au niveau de la double liaison ?

Ex. 12 Additions sur le styrène

Styrène : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Préciser la formule, la stéréochimie lors de l'addition des réactifs suivants sur le styrène.

a) Br_2 dans CCl_4 ;

b) HBr dans CH_3COOH ;

Niveau 2

Ex. 13 Hydrohalogénéation : compétition avec le solvant

Le traitement du styrène, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$, par HCl gazeux, en solution dans l'acide acétique fournit deux produits : $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

a) Quelles sont les formules semi-développées de ces deux produits ?

b) Préciser le mécanisme de leur obtention.

Ex. 14 Réactions diverses

a) L'addition de HCl(g) à $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ produit



plutôt que $\text{CF}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$.

Expliquer.

b) La réaction du cyclopentène avec du dibrome en solution aqueuse contenant du chlorure de sodium fournit du 1,2-dibromocyclopentane *trans*, du bromocyclopentanol *trans* et du 1-bromo-2-chlorocyclopentane *trans*. Représenter les molécules de ces différents produits ; expliquer leur formation.

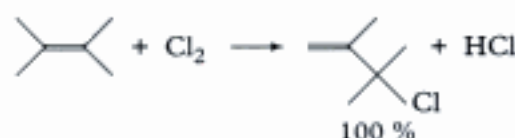
Ex. 15 Étude du (2R, 3S)-3-bromobutan-2-ol : A

a) Représenter A en projection de Cram en conformation décalée.

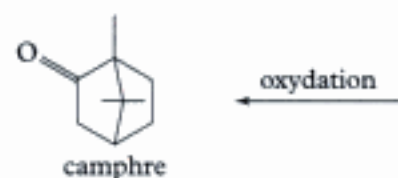
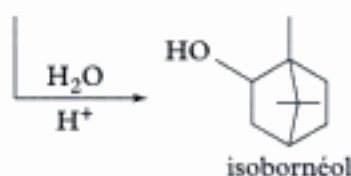
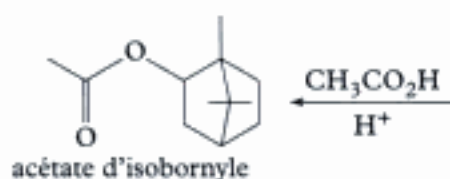
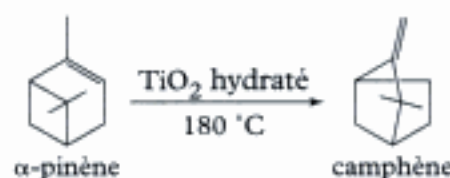
b) À partir de quel alcène, dont on précisera la stéréochimie, peut-on synthétiser le mélange racémique formé de A et de son énantiomère, en utilisant une solution aqueuse diluée de dibrome ? On justifiera l'obtention d'un bromoalcool et non d'un dérivé dibromé.

Ex. 16 Une étonnante réaction de chloration

Interpréter en termes mécanistiques l'équation bilan :

**Ex. 17 Synthèse industrielle du camphre**

Il est préparé à partir de l' α -pinène, composé essentiel de l'essence de pin ou essence de térébenthine, grâce aux réactions suivantes qui mettent en jeu un certain nombre de réarrangements de carbocations.



Écrire les réactions correspondant aux réarrangements des carbocations ; on notera que TiO_2 hydraté est un catalyseur acide.

Hidden page

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

Formule brute d'un alcène : C_nH_{2n} ; formule brute d'un monobromoalcane : $C_nH_{2n+1}Br$.



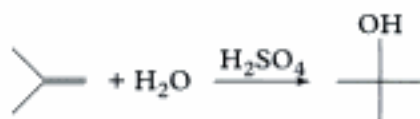
Le pourcentage massique d'un atome X dans une molécule A est égal à $\frac{m_X}{m_A}$, soit s'il y a n atomes X dans cette molécule $\frac{nM(X)}{M(A)}$.

$$\text{D'où : } \frac{79,9}{12n + 2n + 1 + 79,9} = 0,583 \text{ 2, soit } n = 4.$$

La formule brute de l'alcène A est donc C_4H_8 .

Formules développées possibles :  ;

Seul le méthylpropène peut donner un alcool tertiaire par hydratation :




Réponse d) : A est le méthylpropène.

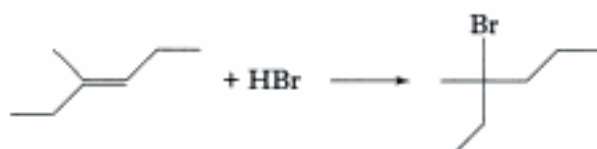
Exercice 2

Alcène B + $Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br_2$ d'où : $\frac{2 \times 79,9}{14n + 2 \times 79,9} = 0,62$, d'où : $n = 7$.

B : C_7H_{14} .


Parmi les réponses proposées, seules b) et c) correspondent à des alcènes à sept carbones.

L'addition de HBr sur B fournit un bromoalcane tertiaire : seul  est capable de donner le bon produit :



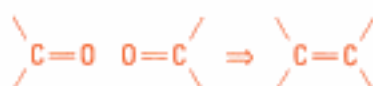
Réponse b) : B est le (E)-3-méthylhex-3-ène.

Exercice 3

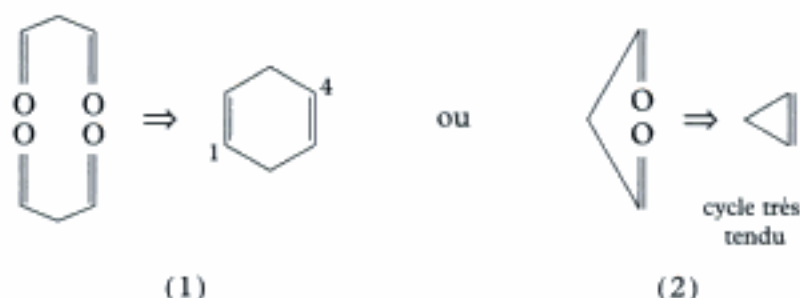
L'ozonolyse réductrice ne fournit que du propanedial : .



Principe de la reconstruction de la liaison $C=C$: on met les $2C=O$ en face l'un de l'autre, puis on efface les deux O :



Deux cas sont possibles :



(1) est beaucoup plus favorisé que (2).

Réponse a) L'alcène est cyclique.

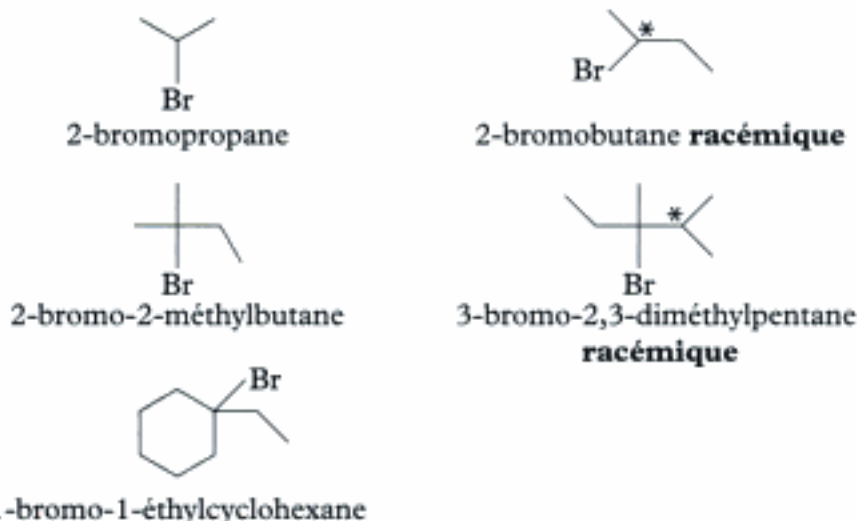
Réponse b) Il y a deux doubles liaisons $C=C$.

Réponse d) Il s'agit du cyclohexa-1,4-diène.

Exercices de Niveau 1

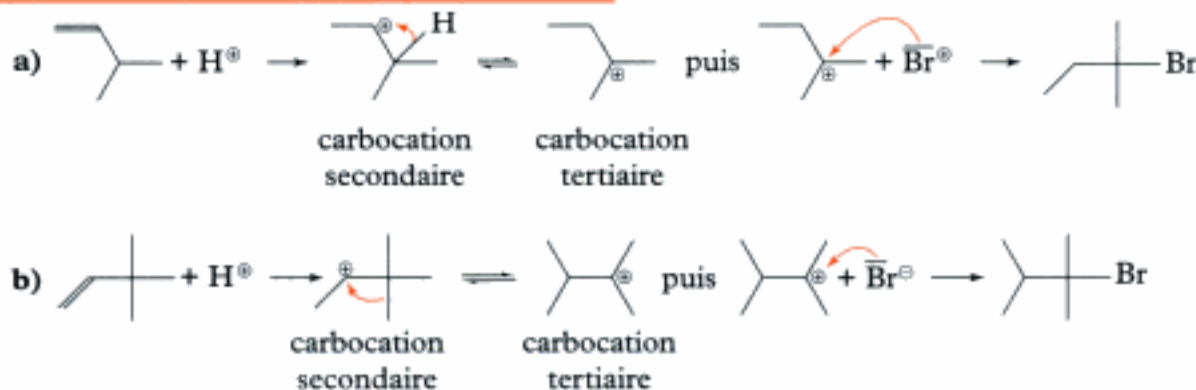
Exercise 4

☀ D'après la règle de Markovnikov l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné.



La racémisation est de règle, que l'on passe par une $\text{Ad}_\text{E}2$ (formation d'un carbocation) ou par une addition *anti* suite à une $\text{Ad}_\text{E}3$.

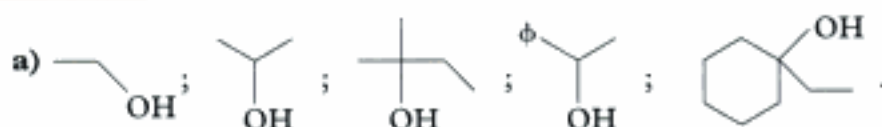
Exercise 5



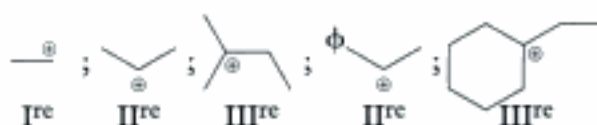


La formation d'un carbocation plus stable par réarrangement peut donner lieu à d'autres produits de réaction que ceux attendus initialement : dans ce cas il y a migration de $-\text{CH}_3$.

Exercice 6



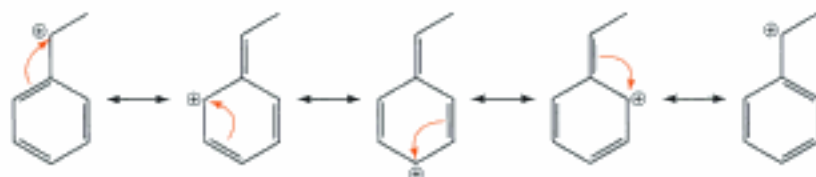
- b) Un carbocation est d'autant plus stable que l'atome de carbone porteur de la lacune électronique est substitué par des groupements carbonés ou que la charge peut être délocalisée par mésomérie.



Il se forme toujours le carbocation le plus facile à obtenir du point de vue énergétique. Par ordre de stabilité croissante :



Dans le dernier cas, la charge \oplus est délocalisée sur le cycle, ce que montrent les formules mésomères suivantes :



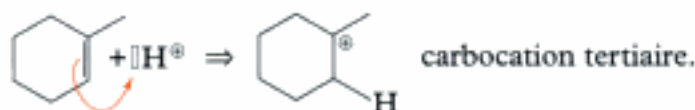
Exercice 7

- a) Le 1-méthylcyclohexan-1-ol est le produit de l'hydratation du 1-méthylcyclohexène.

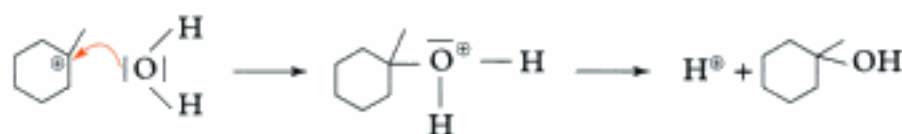


- b) Mécanisme réactionnel :

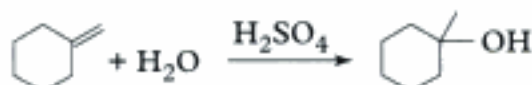
Protonation de la double liaison donnant le carbocation le plus substitué :



Addition de H_2O : formation d'un ion oxonium puis élimination d'un proton :



- c) Le méthylèncyclohexane donne le même produit d'hydratation :



Hidden page

Hidden page

Hidden page

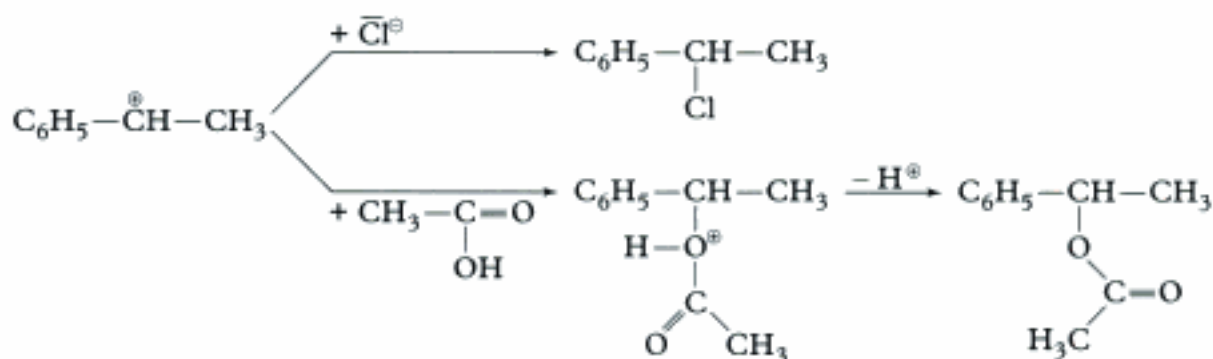
Hidden page

b) Mécanisme réactionnel

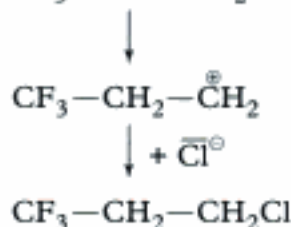
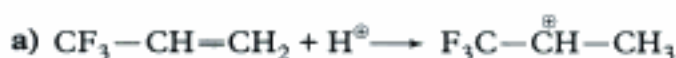
- Étape cinétiquement déterminante : formation du carbocation stabilisé par mésomérie.



- Le carbocation est en présence de plusieurs nucléophiles : Cl^- et le solvant $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$.



Exercice 14



Ce carbocation a une forte énergie potentielle par suite de la présence de la charge \oplus à côté du C relié à trois F donc porteur d'une forte charge $+\delta$ ($\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{C}}$).

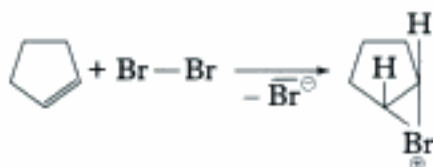


Plus un carbocation a une énergie potentielle faible, plus il est formé facilement.

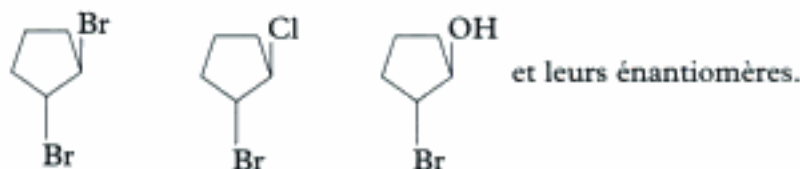
b) En représentant le cycle plan :



La première étape de la réaction est la formation de l'ion bromonium ponté :



Cet ion positif est le point d'attaque des nucléophiles présents dans le milieu : Br^- , Cl^- et H_2O . Ces trois nucléophiles s'additionnent du côté opposé à Br déjà fixé, on obtient :

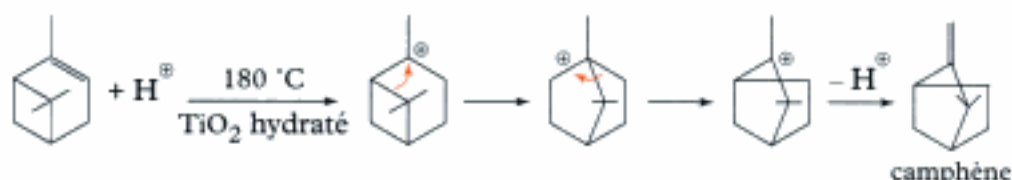


L'addition étant *anti* chaque molécule est présente sous deux formes énantiomériques.

Hidden page

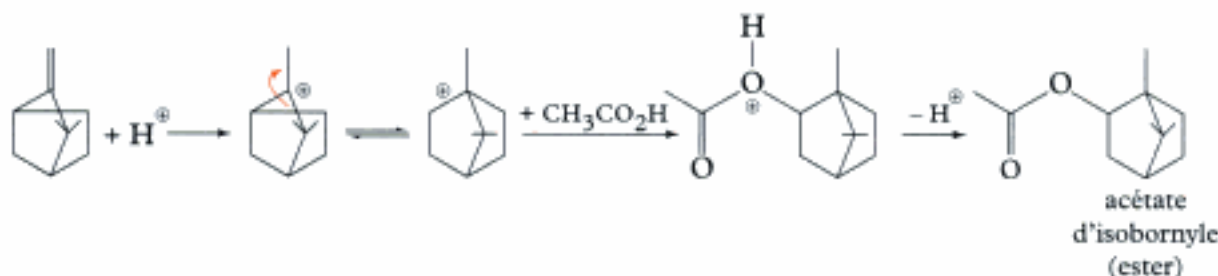
Exercice 17

La transformation α -pinène \rightarrow camphène est possible par l'intermédiaire d'un carbocation, qui se réarrange deux fois, puis par le départ d'un proton :



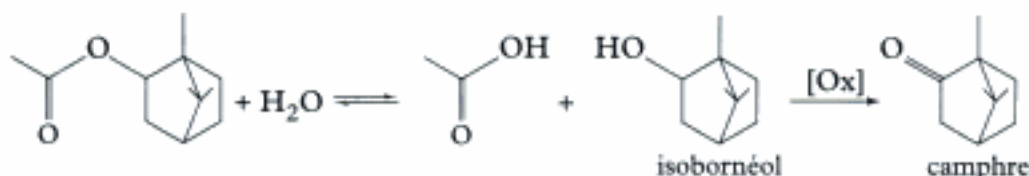
La catalyse acide conduit de nouveau à la formation d'un carbocation qui subit un réarrangement semblable au précédent.

En présence du solvant, il y a neutralisation de la charge du carbocation, avec formation d'un ester :



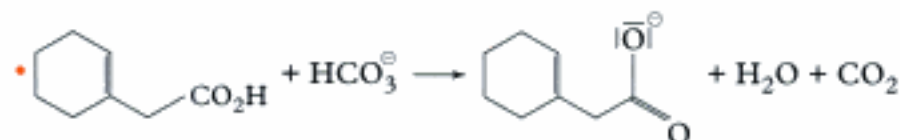
L'isobornéol provient de l'hydrolyse de la fonction ester qui génère l'alcool (isobornéol) et l'acide (éthanoïque) précurseurs de l'ester.

La transformation de l'alcool secondaire en cétone est assurée par oxydation.

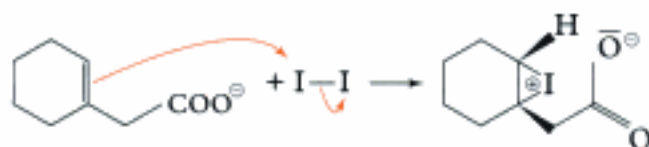


Exercice 18

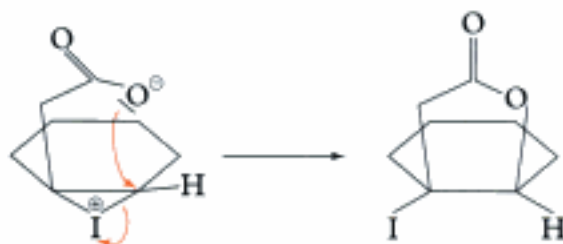
a) En milieu hydrogencarbonate, jouant le rôle de base :



• Formation d'un ion iodonium ponté :



• L'atome d'oxygène de l'anion carboxylate, joue le rôle de réactif nucléophile et attaque l'atome de carbone du pont iodonium :



Hidden page

Élaboration de matériaux organiques thermoplastiques

Introduction

Les plastiques font partie de la vie courante, depuis les gobelets en passant par les circuits imprimés et les tableaux de bord des véhicules automobiles.

Nous allons, dans ce chapitre, détailler l'étude de la fabrication des polyméthacrylates, en insistant sur l'aspect cinétique, sans oublier la stéréosélectivité de la polymérisation.

Plan du chapitre 11

A. Les monomères : structure et réactivité	326
1. Préparation du méthacrylate de méthyle	326
2. Caractéristiques physiques du méthacrylate de méthyle	326
3. Réactivité chimique du méthacrylate de méthyle	326
B. Les polymères du méthacrylate de méthyle	326
1. Le polyméthacrylate de méthyle	327
2. Copolymères avec le méthacrylate de méthyle	327
C. Polymérisation anionique homogène	327
1. Polymérisation anionique	327
2. Régiosélectivité et stéréosélectivité de la polymérisation	329
D. Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères	331
1. Structures de polymères	331
2. Comportements amorphe et cristallin	331
3. Transitions thermiques	331
4. Propriétés mécaniques	332
Méthodes	
L'essentiel	333

A. Les monomères : structure et réactivité

Définition 1

Le **monomère** est la molécule qui, par polymérisation, fournit une chaîne macromoléculaire.

Nous allons illustrer cette notion en étudiant le cas du méthacrylate de méthyle¹ (fig. 1).

1. Méthacrylate de méthyle :

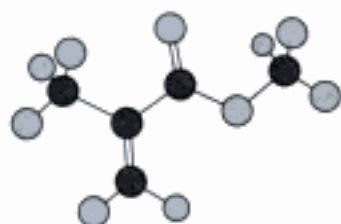
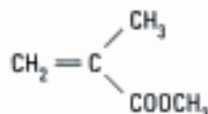
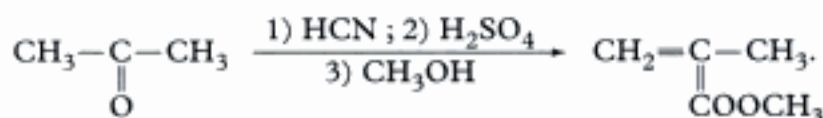


Fig. 1 – Modèle spatial du méthacrylate de méthyle.

A.1. Préparation du méthacrylate de méthyle

Les matières premières sont essentiellement la propanone, l'acide cyanhydrique, l'acide sulfurique et le méthanol.



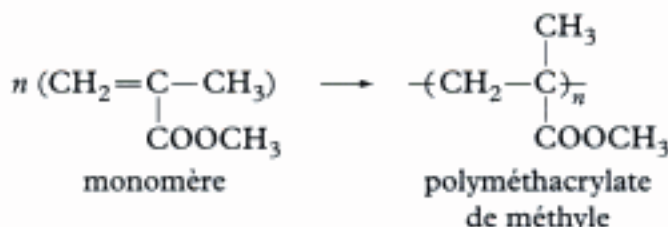
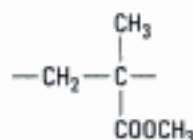
A.2. Caractéristiques physiques du méthacrylate de méthyle

$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	100,13	Solubilité Faiblement soluble dans l'eau. Très soluble dans l'éthanol, l'acétone et le benzène.
$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	-48	
$T_{\text{éb}} / ^\circ\text{C}$	100 sous 1,013 bar	
Densité	0,944	

A.3. Réactivité chimique du méthacrylate de méthyle

La présence de la double liaison éthylénique permet la réaction de polymérisation² :

2. Le motif est l'enchaînement :



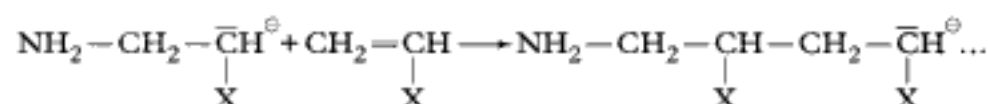
B. Les polymères du méthacrylate de méthyle

Les polymères issus du méthacrylate de méthyle sont **thermoplastiques** : l'échauffement du solide provoque sa fusion ou son ramollissement, état dans lequel il peut être mis en forme. Son refroidissement provoque le retour à l'état solide. Ce cycle peut être répété de nombreuses fois.

Hidden page

 • **La propagation**

La propagation est obtenue par additions successives de monomères sur le carbanion en croissance :



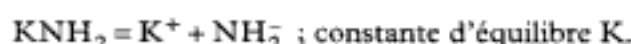
• **La terminaison**

La terminaison est provoquée par l'addition, dans le milieu réactionnel, d'un générateur de protons, solvant protique. En effet, la polymérisation anionique peut être « vivante » : aucune réaction de terminaison ne se produit et les chaînes restent actives après consommation totale du monomère.

C.1.2 – Étude cinétique de la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :

• **Équilibre rapide :**

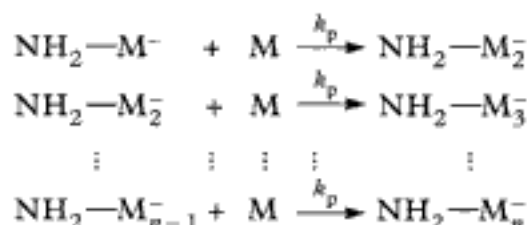


• **Amorçage :**



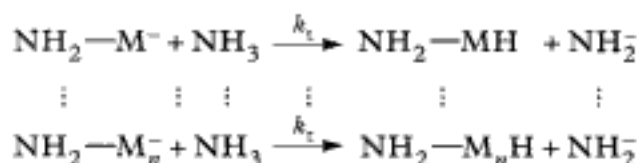
1. M désigne la molécule de monomère de méthacrylate de méthyle.

• **Propagation :**



2. Ce phénomène interrompt la croissance des chaînes.

• **Transferts² :**



Pour que la polymérisation donne de longues chaînes, il est nécessaire que la constante de la vitesse de propagation k_p soit très supérieure à la constante de la vitesse de transfert k_t .

Vitesse de la réaction :

$$v = -\frac{d[\text{M}]}{dt}.$$

Le monomère est consommé dans l'étape d'amorçage et dans chaque étape de propagation :

$$v = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_a[\text{NH}_2^-][\text{M}] + k_p[\text{M}] \left(\sum_{i=1}^n [\text{NH}_2-\text{M}_i^-] \right).$$

On peut utiliser l'approximation de l'état quasi-stationnaire des concentrations des centres actifs, soit :

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{NH}_2-\text{M}^-]}{dt} &= 0 = k_a[\text{M}][\text{NH}_2^-] - k_p[\text{M}][\text{NH}_2-\text{M}^-] - k_t[\text{NH}_3][\text{NH}_2-\text{M}^-] ; \\ \frac{d[\text{NH}_2-\text{M}_2^-]}{dt} &= 0 = k_p[\text{M}][\text{NH}_2-\text{M}^-] - k_p[\text{M}][\text{NH}_2-\text{M}_2^-] - k_t[\text{NH}_3][\text{NH}_2-\text{M}_2^-] ; \\ &\vdots \\ \frac{d[\text{NH}_2-\text{M}_n^-]}{dt} &= 0 = k_p[\text{M}][\text{NH}_2-\text{M}_{n-1}^-] - k_p[\text{M}][\text{NH}_2-\text{M}_n^-] - k_t[\text{NH}_3][\text{NH}_2-\text{M}_n^-]\end{aligned}$$

En faisant la somme terme à terme de ces n relations, on obtient :

$$k_a[\text{M}][\text{NH}_2^-] - k_p[\text{M}][\text{NH}_2-\text{M}_n^-] - k_t[\text{NH}_3]\left(\sum_{i=1}^n [\text{NH}_2-\text{M}_i^-]\right) = 0.$$

Dans la mesure où n est suffisamment élevé, on peut négliger le deuxième terme dans l'égalité précédente, d'où :

$$\sum_{i=1}^n [\text{NH}_2-\text{M}_i^-] = \frac{k_a}{k_t} [\text{M}][\text{NH}_2^-].$$

En reportant cette expression dans v :

$$v = k_a[\text{NH}_2^-][\text{M}]\left(\frac{k_p[\text{M}]}{k_t} + 1\right).$$

$$k_p[\text{M}] \gg k_t' ; \text{ d'où : } 1 \ll \frac{k_p[\text{M}]}{k_t'}.$$

$$\text{Donc } v \approx k_a[\text{NH}_2^-][\text{M}] \frac{k_p[\text{M}]}{k_t'}.$$

Par suite du prééquilibre rapide de dissociation de l'amidure de sodium :

$$[\text{K}^+] = [\text{NH}_2^-],$$

$$\text{or } K = \frac{[\text{K}^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{KNH}_2]} ; \text{ d'où :}$$

$$[\text{NH}_2^-] = K^{\frac{1}{2}}[\text{KNH}_2]^{\frac{1}{2}}.$$

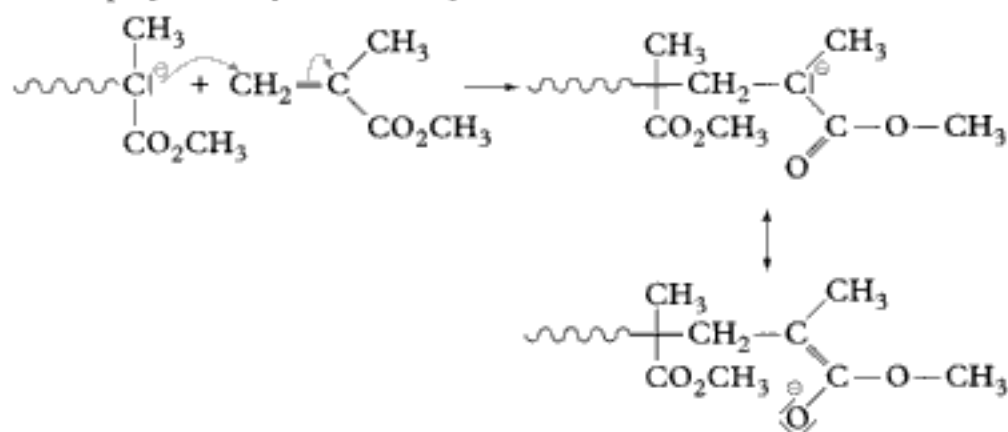
$$\text{D'où : } v = \frac{k_a k_p}{k_t'} K^{\frac{1}{2}}[\text{KNH}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{M}]^2.$$

C.2. Régiosélectivité et stéréosélectivité de la polymérisation

C.2.1 - Régiosélectivité

Lors de l'addition d'un monomère sur une extrémité en croissance, il se forme, à chaque fois, l'anion carboné le plus stabilisé par mésomérie.

Cas du polyméthacrylate de méthyle :



C.2.2 – Stéréosélectivité

La répartition des substituants de la chaîne carbonée peut être statistique, conférant au polymère des propriétés médiocres, tant sur la cristallinité que sur les qualités mécaniques.

* La répartition statistique conduit à un polymère **atactique** : la tacticité correspond à l'ordonnement de la succession des motifs configurationnels dans la macromolécule.

Exemple :



On peut envisager deux autres types de répartition :

* **Polymère syndiotactique** : les groupes sont situés de manière régulière et alternée de part et d'autre de la chaîne.

Exemple :

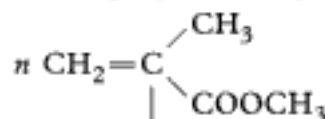


* **Polymère isotactique** : les groupes sont d'un même côté de la chaîne.

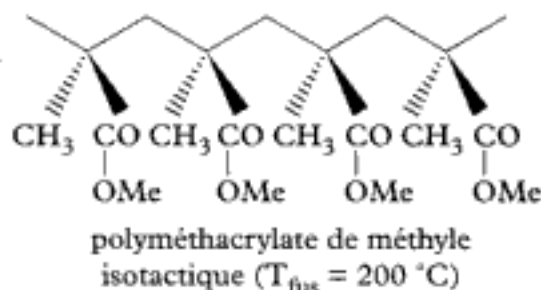
Exemple :



* Cas du polyméthacrylate de méthyle :



$T \approx 50 - 100^\circ\text{C}$



Le polyméthacrylate de méthyle syndiotactique fond à 160 °C alors que la forme atactique est un verre non cristallin.

D. Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères

D.1. Structures de polymères

Ils peuvent être classés en polymères **linéaires**, **ramifiés** ou **réticulés** (fig. 2).

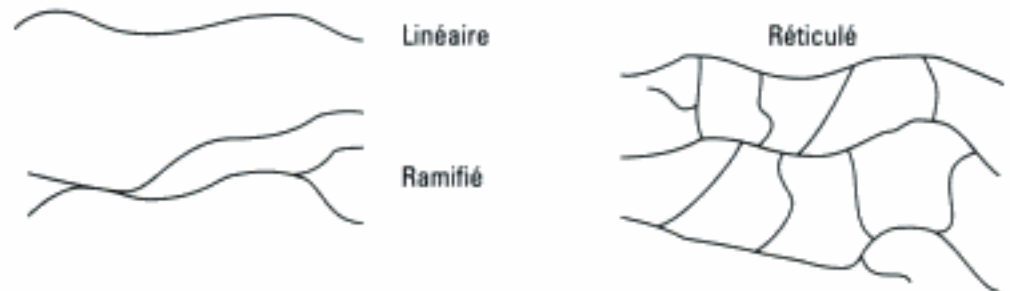


Fig. 2 – Structures de polymères.

Lorsque les molécules de polymères sont reliées entre elles par d'autres points que leurs extrémités, les polymères sont dits **réticulés**. Quand le nombre de jonctions est suffisamment élevé, il se forme un **réseau tridimensionnel**. Une réticulation élevée confère une grande rigidité et une bonne stabilité dimensionnelle : les résines échangeuses d'ions contiennent un réseau à trois dimensions dû à la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène.

D.2. Comportements amorphe et cristallin

L'étude des solides polymérisés par diffraction aux rayons X montre que ceux-ci ne sont pas entièrement cristallins et qu'il reste des parties amorphes. Par un refroidissement lent du polymère fondu, on améliore le taux de cristallinité, les chaînes de polymère se replient les unes contre les autres en donnant des zones de forte cristallinité car de grand ordre, les parties amorphes étant constituées par les défauts de structure des chaînes repliées.

Le polyméthacrylate de méthyle ne présente qu'une faible tendance à cristalliser par suite de la complexité des groupes accrochés à la chaîne principale.

D.3. Transitions thermiques

Les polymères sont caractérisés par deux températures de transition : la **température de transition vitreuse T_g** et de **fusion cristalline T_m** .

T_g est la température sous laquelle les domaines amorphes d'un polymère acquièrent les propriétés de l'état vitreux : fragilité et rigidité.

T_m est la température sous laquelle les énergies de translation et de rotation des chaînes deviennent pratiquement nulles, les molécules sont capables de s'empiler en un arrangement régulier et la cristallisation se produit.

T_g et T_m sont déterminées grâce aux variations du volume spécifique du polymère (fig. 3).

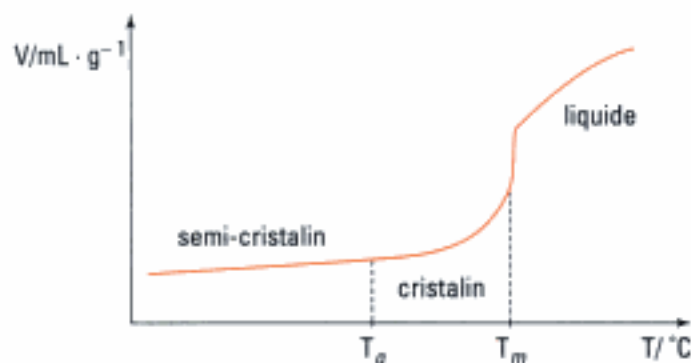


Fig. 3 – $V_m = f(T)$ pour un polymère.

Exemple :

Pour le polyméthacrylate de méthyle : $T_g = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_m = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

D.4. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des polymères dépend essentiellement du taux de cristallinité, du degré de réticulation et des valeurs de T_g et de T_m .

Les polyméthacrylates d'alkyle constituent des plastiques rigides caractérisés par une rigidité importante et une forte résistance à la déformation. Ils ne peuvent subir que de faibles elongations avant de casser. La rigidité provient des groupes volumineux portés par la chaîne carbonée.

Trois paramètres importants caractérisent le comportement en contrainte-déformation d'un polymère : nous en donnons les valeurs caractéristiques pour les polyméthacrylates d'alkyle étudiés :

- Module : résistance à la déformation de $70\,000$ à $350\,000\text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$; valeurs élevées.
- Résistance à la rupture ou à la traction : contrainte nécessaire pour rompre l'échantillon de $3\,000$ à $8\,500\text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$; valeurs assez élevées.
- Élongation à la rupture : de $0,5$ à 3% avant de casser.

Hidden page

Annexe 1 : L'entropie molaire standard S_B^0

Le second principe de la thermodynamique

Ce principe postule l'existence d'une **fonction d'état** appelée **entropie**, notée **S**, possédant les propriétés suivantes :

- L'entropie est une **grandeur extensive** : si un système (Σ) est divisé en deux sous-systèmes (Σ_1) et (Σ_2) d'entropies respectives S_1 et S_2 , alors :

$$(\Sigma) = (\Sigma_1) \cup (\Sigma_2) \Leftrightarrow S = S_1 + S_2.$$

- Au cours de toute transformation infinitésimale, la variation élémentaire d'entropie de S est la somme de deux termes :

$$\delta_e S + \delta_i S,$$

où $\delta_e S$ est la variation élémentaire d'entropie due au transfert de chaleur avec l'extérieur et $\delta_i S$ est la variation élémentaire d'entropie créée à l'intérieur du système.

- Pour une transformation élémentaire : $\delta_i S \geq 0$.
- Pour une transformation élémentaire réversible, le système restant en équilibre : $\delta_i S = 0$.
- Pour une transformation élémentaire irréversible, donc réelle : $\delta_i S > 0$.

Définition de l'entropie à partir du transfert de chaleur :

Lors d'une transformation monotherme à la température T_e , température du milieu extérieur, la quantité élémentaire d'entropie s'écrit :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_e}$$

où δQ est le transfert élémentaire de chaleur avec le milieu extérieur.

Walter Nernst (1864-1941) physico-chimiste allemand. Il fit faire de nombreux progrès décisifs dans la théorie des solutions aqueuses, en thermodynamique où il énonça le troisième principe de la thermodynamique. Il obtint le prix Nobel de Chimie en 1920.

Le principe de Nernst

Les mesures calorimétriques effectuées sur les corps purs simples ou composés permettent d'obtenir les valeurs de leurs capacités calorifiques molaires à pression constante $C_{p,m}^0$ dans les conditions standard.

Or $\delta Q_p = C_{p,m}^0 dT$ pour une mole de composé.

Si nous envisageons une transformation réversible, on obtient alors la relation :

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}^0}{T} dT.$$

Le troisième principe est fondé sur des considérations de thermodynamique statistique. Planck, en 1912, a donné l'énoncé suivant : « l'entropie de tous les solides cristallins parfaits est nulle au zéro absolu ».

Pour les corps purs, il est nécessaire de fixer une origine à l'entropie : ceci est postulé dans le **troisième principe de la thermodynamique ou principe de Nernst** :

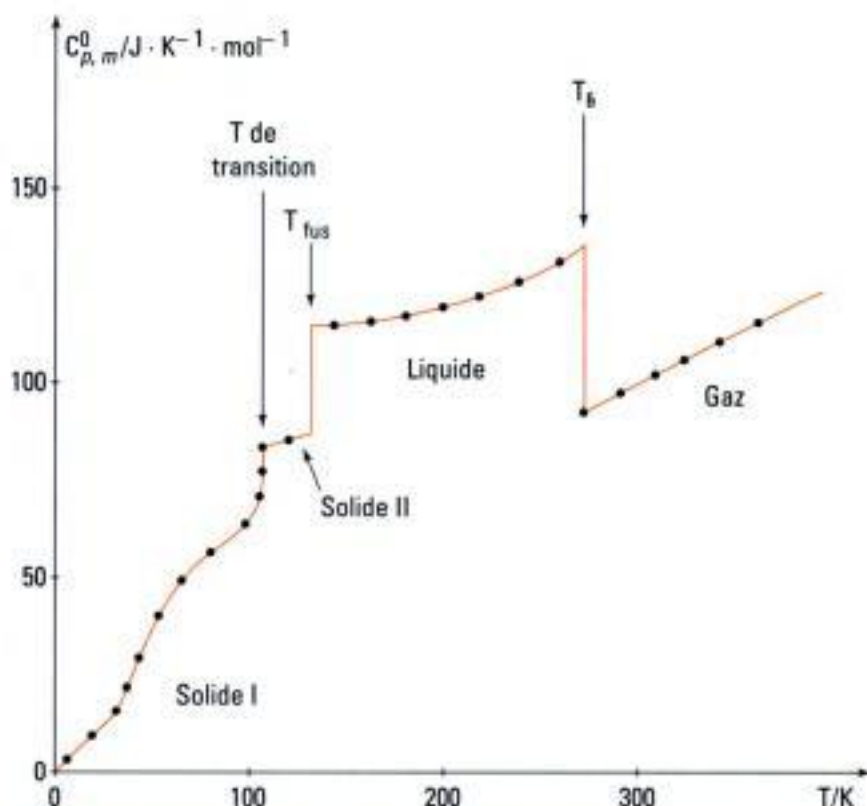
Au voisinage du zéro absolu, pratiquement tous les composés sont cristallisés selon des structures régulières et uniformes, dans lesquelles l'absence de désordre et d'agitation thermique suggère une entropie nulle.

Au **zéro absolu**, 0 K, tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle :

$$S_B^0(0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Hidden page

Des discontinuités sur la courbe apparaissent lors des changements d'état physique.



Capacité thermique molaire du butane sous la pression standard p^0 .

Le butane existe à l'état solide sous deux formes cristallines en équilibre à la température de transition.

Les calculs montrent que :

$$S^0(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}, 298,15 \text{ K}) = 309,90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Signification statistique de l'entropie

On introduit, en thermodynamique statistique, l'entropie par la caractéristique suivante :

L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système ; plus l'entropie du système augmente et plus le désordre augmente.

Ceci est vérifié par les corps purs. On trouve dans les tables de thermochimie :

$$S^0(\text{C}_5\text{H}_{12}, \ell, 298 \text{ K}) = 348,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \text{C}_5\text{H}_{12} : \text{pentane}.$$

$$S^0(\text{C}_5\text{H}_{10}, \ell, 298 \text{ K}) = 292,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \text{C}_5\text{H}_{10} : \text{cyclopentane}.$$

Cette différence d'entropie entre deux hydrocarbures est liée à la géométrie des deux molécules considérées.

Alors qu'une infinité de conformations est possible pour le pentane, le cyclopentane forme un cycle légèrement tendu dans lequel les atomes gardent des positions bien définies les uns par rapport aux autres.

Le cyclopentane possède moins de degrés de liberté que le pentane, son entropie est ainsi plus faible que celle du pentane.



Une conformation du pentane C_5H_{12} . Une conformation du cyclopentane C_5H_{10} .

Hidden page

Substance	Phase	$\Delta_f H_{298}^0$	S_{298}^0	$C_{p,m} = a + bT + cT^{-2} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
		(kJ · mol ⁻¹)	(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	a	b × 10 ⁵	c × 10 ⁻⁵
C(graphite)	Solide	0	5,74	17,15	4,27	- 8,79
CH ₄	Gaz	- 74,85	186,2	23,64	47,87	- <u>1,93</u>
C ₂ H ₂	Gaz	226,8	200,9	43,66	31,67	- 7,51
CO	Gaz	- 110,5	197,6	28,41	4,10	- 0,46
CO ₂	Gaz	- 393,5	213,7	44,14	9,04	- 8,54
COS	Gaz	- 138,4	231,5	47,41	2,61	- 7,66
Ca	Solide, α	0	41,6	25,51	2,61	
Ca	Liquide	10,90	50,65	30,13		
CaF ₂	Solide, α	- <u>1</u> 220,2	68,86	59,86	30,47	<u>1,97</u>
CaCl ₂	Solide	- 796,2	104,7	30,06	12,73	- 2,51
CaO	Solide	- 635	38,10	49,62	4,52	- 7,00
Ca(OH) ₂	Solide	- 985,8	83,43	105,4	11,95	- 18,98
CaSO ₄	Solide	- <u>1</u> 434,8	106,7	70,24	98,79	
CaC ₂	Solide, α	- 59,02	70,32	68,65	11,89	- 8,67
CaCO ₃	Solide	- <u>1</u> <u>207,1</u>	88,70	104,5	21,92	- 25,94
CaS	Solide	- <u>476,1</u>	56,48	45,19	7,74	
CaSiO ₃	Solide	- <u>1</u> 634,9	<u>82,01</u>	108,2	16,49	- 23,64
Ca ₂ SiO ₄	Solide	- 136,9	120,6	151,7	36,96	- 30,31
Cd	Solide	0	51,80	22,22	12,30	
Cd	Liquide	5,81	61,05	29,71		
Cd	Gaz	111,8	167,6	20,79		
CdCl ₂	Solide	- 391,0	115,3	47,30	91,67	
CdO	Solide	- 259,4	54,80	48,24	6,38	- 4,90
CdS	Solide	- 141,4	69,04	44,56	13,81	
Ce	Solide, α	0	72,00	23,50	10,40	
Ce ₂ O ₃	Solide	- <u>1</u> 822,6	150,7	107,9	41,44	- 9,21
Cl ₂	Gaz	0	223,0	36,90	0,25	- 2,84
Co	Solide, α	0	30,04	21,39	14,31	- 0,88
Co	Solide, β	<u>1,29</u>	32,66	13,81	24,52	
CoO	Solide	- 238,9	52,93	48,28	8,54	<u>1,67</u>
CoS	Solide	- 121,7	63,95	44,37	10,51	
Cr	Solide	0	23,64	24,44	9,87	- 3,68
Cr	Liquide	26,10	36,23	39,33		
Cr ₂ O ₃	Solide	- <u>1</u> 130,2	81,21	119,4	9,21	- 15,66
Cr ₃ C ₂	Solide	- 109,7	85,39	125,7	23,36	- 31,23
Cr ₇ C ₃	Solide	- <u>228,1</u>	200,9	238,4	60,86	- 42,36
Cs	Liquide	0	85,27	31,90		
Cu	Solide	0	33,15	22,64	6,28	
Cu	Liquide	9,31	36,25	31,38		
Cu	Gaz	336,8	166,3	9,93	5,07	
Cu ₂ O	Solide	- 167,4	93,09	62,34	23,85	
CuO	Solide	- 155,2	42,68	38,79	20,08	

Substance	Phase	$\Delta_f H_{298}^0$	S_{298}^0	$C_{p,m} = a + bT + cT^{-2}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)		
		($kJ \cdot mol^{-1}$)	($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	a	$b \times 10^5$	$c \times 10^{-5}$
Cu ₂ S	Solide, α	- 79,50	120,9	81,59		
Cu ₂ S	Solide, β	- 79,53	121,0	97,28		
Cu ₂ S	Solide, γ	- 79,53	121,0	85,02		
CuS	Solide	- 52,30	66,53	44,35	11,05	
CuSO ₄	Solide	<u>- 771,1</u>	109,2	78,53	71,97	
Fe	Solide, α	0	27,28	17,49	24,77	
Fe	Solide, γ	6,78	33,66	26,61	6,28	
Fe	Solide, δ	3,89	29,71	28,28	7,53	
Fe	Liquide	13,13	34,29	35,40	3,75	
Fe	Gaz	416,3	180,4	15,72	3,47	
FeCl ₂	Solide	- 342,4	<u>118,1</u>	79,28	8,71	- 4,90
Fe _{0,947} O	Solide	- 264,6	58,81	48,81	8,37	- 2,80
FeO	Solide	- 264,4	58,79	51,80	6,78	<u>- 1,59</u>
Fe ₃ O ₄	Solide, α	- 1 116,7	155,5	91,55	201,7	
Fe ₂ O ₃	Solide, α	- 821,3	87,45	98,28	77,82	- 14,85
FeS	Solide, α	- 100,4	60,29	21,72	110,5	
Fe ₃ C	Solide, α	25,12	104,7	82,21	83,72	
Ga	Solide	0	41,02	26,10		
GaAs	Solide	- 81,63	64,26	45,21	6,07	
GaN	Solide	- 109,7	29,72	38,09	9,00	
Ga ₂ O ₃	Solide	- 1 083,3	84,68	112,9	15,45	<u>- 21,01</u>
GaP	Solide	- 122,2	52,33	41,86	6,82	0
GaSb	Solide	- 41,86	77,36	45,63	12,56	0
Ge	Solide	0	31,10	21,60	5,86	0
GeO ₂	Solide	- 580,2	39,77	66,64	11,60	- 17,75
H ₂	Gaz	0	130,6	27,28	3,26	0,50
HBr	Gaz	- 36,38	198,6	26,15	5,86	<u>1,09</u>
HCl	Gaz	- 92,31	186,8	26,53	4,60	<u>1,09</u>
HI	Gaz	26,36	206,5	26,32	5,94	0,92
H ₂ O	Liquide	- 285,8	69,95	75,44		
H ₂ O	Gaz	- 241,8	188,7	30,00	10,71	0,34
H ₂ S	Gaz	- 20,50	205,6	32,68	12,39	<u>- 1,93</u>
Hf	Solide	0	43,58	23,47	7,62	
HfO ₂	Solide	- 1 113,5	59,44	72,79	8,71	- 14,57
Hg	Liquide	0	75,93	30,39	- 11,47	
HgCl ₂	Solide	- 228,4	<u>140,1</u>	63,96	43,53	
HgO	S, rouge	90,84	70,32	37,67	25,12	
HgS	S, rouge	53,37	82,46	43,79	15,57	
I ₂	Gaz	62,43	260,6	37,40	0,57	- 0,63
In	Solide	0	57,85	24,32	10,47	
In ₂ O ₃	Solide	- 926,4	108,0	123,9	7,95	- 23,06
K	Solide	0	64,72	25,28	13,06	

Substance	Phase	$\Delta_f H_{298}^0$	S_{298}^0	$C_{p,m} = a + bT + cT^{-2} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$		
		(kJ · mol ⁻¹)	(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	a	b × 10 ³	c × 10 ⁻⁵
KCl	Solide	- 436,9	82,59	41,40	21,77	3,22
K ₂ O	Solide	- 363,4	94,19	95,69	- 4,94	11,05
K ₂ CO ₃	Solide	- 1 150,2	155,5	80,29	109,0	
La	Solide	0	56,93	25,83	6,70	
La ₂ O ₃	Solide	- 1 794,1	128,1	120,8	12,89	- 13,73
Li	Solide	0	29,09	13,94	34,37	
LiF	Solide	- 617,2	35,58	38,26	21,73	
Li ₂ O	Solide	- 596,9	37,93	62,54	25,45	- 14,15
Mg	Solide	0	42,51	22,30	10,25	- 0,43
Mg	Liquide	9,29	148,6	22,05	10,90	
Mg	Gaz	147,6	26,95	20,79		
MgF ₂	Solide	- 1 123,9	57,26	70,87	10,55	- 9,21
MgCl ₂	Solide	- 641,7	89,66	79,12	5,94	- 8,62
MgO	Solide	- 601,5	26,95	49,00	3,14	- 11,72
MgS	Solide	- 351,6	50,36	43,12	8,25	
MgCO ₃	Solide	- 1 111,7	65,86	77,91	57,74	- 17,41
Mn	Solide, α	0	32,02	23,86	14,15	- 1,57
MnCl ₂	Solide	- 482,2	118,3	75,52	13,23	- 5,73
MnO	Solide	- 385,1	59,86	46,51	8,12	- 3,68
Mn ₃ O ₄	Solide, α	- 1 387,2	154,0	145,0	45,29	- 9,21
Mn ₂ O ₃	Solide	- 957,3	110,5	103,5	35,08	- 13,56
MnO ₂	Solide	- 520,3	53,16	69,49	10,21	- 16,24
MnS	S, vert	- 213,5	80,37	47,72	7,53	
MnSO ₄	Solide	- 1 065,8	112,2	122,5	37,34	- 29,47
Mo	Solide	0	28,67	25,57	2,85	- 2,18
MoO ₃	Solide	- 1 164,1	77,82	84,01	24,70	- 15,40
Mo ₂ N	Solide	- 69,49	87,91	46,84	57,77	
N ₂	Gaz	0	191,5	27,87	4,27	
NH ₃	Gaz	- 45,94	192,7	37,32	18,66	- 6,49
N ₂ O	Gaz	82,09	220,0	45,71	8,62	- 8,54
NO	Gaz	90,33	210,8	29,43	3,85	- 0,59
Na	Solide	0	51,28	82,51	- 369,5	
NaCl	Solide	- 412,8	72,17	45,96	16,33	
Na ₂ O	Solide, α	- 415,3	75,10	55,51	70,24	- 4,14
NaOH	Solide	- 426,1	64,46	71,79	- 110,9	
Na ₂ SO ₄	Solide, α	1 396,0	149,6	98,37	132,9	
Na ₂ CO ₃	Solide	- 1 130,9	138,8	58,49	227,6	- 13,10
Na ₃ AlF ₆	Solide, α	- 82,88	238,6	192,4	123,3	- 11,64
Nb	Solide	0	36,54	23,72	4,02	
NbO	Solide	- 419,9	46,05	42,03	9,84	- 3,27
NbO ₂	Solide, α	- 795,3	55,67	61,45	25,79	- 10,13
Ni	Solide, α	0	29,87	12,54	35,82	2,47

Substance	Phase	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$C_{p,m} = a + bT + cT^{-2}$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)		
				a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
Ni	Solide, β	0,63	30,95	25,10	7,53	
Ni	Liquide	8,32	27,38	38,91		
NiCl ₂	Solide	- 305,6	97,74	73,26	13,23	- 4,98
NiO	Solide, α	- 240,6	38,08	- 20,88	157,2	16,28
NiO	Solide, β	- 240,6	38,08	58,10		
NiO	Solide, γ	- 240,6	38,08	46,80	8,46	
NiS	Solide, α	- 94,14	52,93	43,76	22,20	- 2,90
NiSO ₄	Solide	- 873,6	103,9	126,0	41,53	
O ₂	Gaz	0	205,0	29,96	4,18	- 1,67
P	S, blanc	0	41,11	19,13	15,82	
P ₂ O ₅	Solide	- 1 492,7	114,5	74,93	162,4	- 15,61
Pb	Solide	0	64,80	23,56	9,75	
Pb	Liquide	4,29	71,72	32,43	- 3,10	
Pb	Gaz	195,6	175,3	6,67	8,96	
PbCl ₂	Solide	- 359,6	136,1	67,39	16,74	
PbCl ₂	Liquide	- 174,1	317,3	118,1		
PbO	S, rouge	- 219,3	65,27	38,20	25,52	
PbO	S, jaune	- 217,9	67,36	45,09	12,23	
PbO	Liquide	- 195,4	85,97	65,00		
PbS	Gaz	131,9	251,5	44,62	16,41	
S	S, ortho	0	32,05	14,81	24,06	0,73
S	S, mono	0,34	32,97	68,35	- 118,6	
S ₂	Gaz	128,5	228,1	36,49	0,67	- 3,77
SO ₂	Gaz	- 296,8	248,1	43,43	10,63	- 5,94
SO ₃	Gaz	- 395,7	256,7	57,32	26,86	- 13,05
Sb	Solide	0	45,54	23,06	7,28	
SbCl ₃	Gaz	- 313,7	337,4	43,12	239,0	
Sb ₂ O ₃	Solide	- 708,9	141,1	79,95	71,58	
Sb ₂ S ₃	Solide	- 205,1	182,1	101,9	60,57	
Se	Solide	0	42,28	17,90	25,12	
SeO ₂	Solide	- 225,2	66,72	69,61	3,90	- 11,05
Si	Solide	0	18,84	23,94	2,47	- 4,14
Si	Liquide	455,9	167,9	25,62		
SiC	Solide	- 66,98	16,53	50,78	1,97	- 49,23
SiCl ₂	Gaz	- 167,4	282,0	57,60	0,38	- 5,65
SiCl ₄	Gaz	- 663,1	331,0	101,5	6,87	- 11,51
SiI ₄	Solide	- 199,3	265,6	82,00	87,49	
SiO ₂	Solide	- 190,7	41,46	46,95	34,31	- 11,30
Si ₃ N ₄	Solide	- 745,1	113,0	43,91	1,00	- 6,03
Sm	Solide	0	69,57	52,62		
Sm ₂ O ₃	S, cubique			128,3	21,26	- 16,58
Sn	S, blanc	0	51,21	21,59	18,16	

Substance	Phase	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	$C_{p,m} = a + bT + cT^{-2}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)		
		($kJ \cdot mol^{-1}$)	($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
Sn	Liquide	6,63	63,97	34,69	- 9,21	
SnO ₂	Solide	- 580,7	52,30	73,89	10,04	- 21,59
SnS ₂	Solide	- 153,6	87,49	64,92	17,58	
Ta	Solide	0	41,53	27,84	- 2,18	- 1,88
Ta ₂ O ₅	Solide	- 2 047,0	143,2	154,9	27,46	- 24,78
Te	Solide	0	49,52	19,17	21,98	
TeO ₂	Solide	- 323,6	74,09	65,22	14,57	- 5,02
Ti	Solide, α	0	30,63	22,09	10,04	
Ti	Solide, β	6,59	38,38	19,83	7,95	
TiO	Solide, α	- 542,9	34,74	44,25	15,07	- 7,79
TiO	Solide, β	- 542,9	34,74	49,60	12,56	
Ti ₂ O ₃	Solide, α	- 1 521,6	77,27	30,60	224,0	
Ti ₂ O ₃	Solide, β	- 1 521,6	77,27	145,2	5,44	- 42,70
Ti ₃ O ₅	Solide, α	- 2 460,5	129,5	148,5	123,5	
Ti ₃ O ₅	Solide, β	- 2 460,5	129,5	174,1	33,49	
TiO ₂	S, rutile	- 944,8	50,33	75,19	1,17	- 18,20
Tl	Solide, α	0	64,21	15,66	25,28	2,80
Tl ₂ O ₃	Solide	- 390,6	137,3	131,9	3,56	- 22,27
U	Solide, α	0	50,20	10,92	37,45	4,90
UO ₂	Solide	- 1085,0	77,03	80,33	6,78	- 16,57
V	Solide	0	28,95	20,50	10,80	0,84
VN	Solide	- 217,3	37,30	45,79	8,79	- 9,25
VO	Solide	- 432,0	39,01	47,39	13,48	- 5,27
VO ₂	Solide, α	- 713,7	51,78	62,62		
VO ₂	Solide, β	- 713,7	51,78	74,72	7,12	- 16,53
V ₂ O ₃	Solide	- 1 219,4	98,12	122,9	19,93	- 22,69
V ₂ O ₅	Solide	- 1 551,3	130,6	194,8	- 16,33	- 55,34
W	Solide	0	32,64	23,81	3,26	
WC	Solide	- 38,09	41,86	43,41	8,62	- 9,33
WO ₃	Solide	- 843,3	75,93	73,17	28,42	
Y	Solide, α	0	44,50	23,94	7,56	0,33
YN	Solide	- 299,3	37,67	45,63	6,49	- 7,33
Zn	Solide	0	41,63	22,38	10,04	
ZnCl ₂	Solide, α	- 415,3	111,5	60,70	23,02	
ZnO	Solide	- 350,6	43,64	49,00	5,11	- 9,12
ZnS	Solide	- 205,2	57,66	50,88	5,19	- 5,69
ZnSO ₄	Solide	- 981,8	110,6	91,67	76,19	

Ces valeurs sont extraites de l'ouvrage *Metallurgical Thermochemistry* de O. Kubachewsky et C.B. Alcock (5^e édition, Pergamon Press, 1979).

Annexe 3 : Classification périodique des éléments

		Groupe																			
		1																			
P É R I O D E	1	1	1,0																		
	2	3	6,9	4	9,0	Métaux															
	3	11	23,0	12	24,3	Métaux de															
	4	19	39,1	20	40,1	21	44,9	22	47,9	23	50,9	24	52,0	25	54,9	26	55,8	27	58,9		
	5	37	85,5	38	87,6	39	88,9	40	91,2	41	92,9	42	95,9	43	(98)	44	101,1	45	102,9		
	6	55	132,9	56	137,3	57	138,9	72	178,5	73	180,9	74	183,8	75	186,2	76	190,2	77	192,2		
	7	87	(223)	88	226,0	89	227,0	104	(261)	105	(262)	106	(263)	107	(262)	108	(265)	109	(266)		
		H $1s^1$		Li $2s^1$	Be $2s^2$																
		Na $3s^1$		Mg $3s^2$																	
		K $4s^1$		Ca $4s^2$	Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $3d^5 4s^1$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$										
		Rb $5s^1$		Sr $5s^2$	Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	Tc $4d^5 5s^2$	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$										
		Cs $6s^1$		Ba $6s^2$	La $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$										
		Fr $7s^1$		Ra $7s^2$	Ac $6d^1 7s^2$	Rf $6d^2 7s^2$	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

Alcalins Alcalino-terreux

L'U.I.C.P.A. (Union internationale de chimie pure et appliquée) a retenu les noms et symboles suivants pour les éléments artificiels tels que $Z > 103$:

$Z = 104$: Rf, Rutherfordium
 $Z = 105$: Db, Dubnium
 $Z = 106$: Sg, Seaborgium
 $Z = 107$: Bh, Bohrium
 $Z = 108$: Hs, Hassium
 $Z = 109$: Mt, Meitnerium
 $Z = 110$: Ds, Darmstadtium

6	58	140,1	59	140,9	60	144,2	61	(145)	62	150,3	63	151,9
	Ce $4f^1 5d^1 6s^2$		Pr $4f^3 6s^2$		Nd $4f^4 6s^2$		Pm $4f^5 6s^2$		Sm $4f^6 6s^2$		Eu $4f^7 6s^2$	

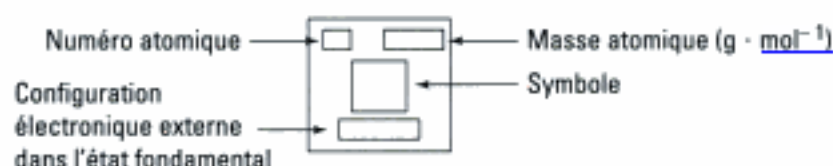
7	90	232,0	91	231,0	92	238,0	93	237,0	94	(244)	95	(243)
	Th $6d^2 7s^2$		Pa $5f^2 6d^1 7s^2$		U $5f^3 6d^1 7s^2$		Np $5f^5 7s^2$		Pu $5f^6 7s^2$		Am $5f^7 7s^2$	

									Groupe
									18
									2 4,0
									He 1s ²
			13	14	15	16	17		
			5 10,8 B 2s ² 2p ¹	6 12,0 C 2s ² 2p ²	7 14,0 N 2s ² 2p ³	8 16,0 O 2s ² 2p ⁴	9 19,0 F 2s ² 2p ⁵	10 20,2 Ne 2s ² 2p ⁶	
			13 27,0 Al 3s ² 3p ¹	14 28,1 Si 3s ² 3p ²	15 31,0 P 3s ² 3p ³	16 32,1 S 3s ² 3p ⁴	17 35,5 Cl 3s ² 3p ⁵	18 40,0 Ar 3s ² 3p ⁶	
transition →									
10	11	12							
28 58,7 Ni 3d ⁸ 4s ²	29 63,5 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	30 65,4 Zn 3d ¹⁰ 4s ²	31 69,7 Ga 4s ² 4p ¹	32 72,6 Ge 4s ² 4p ²	33 74,9 As 4s ² 4p ³	34 78,9 Se 4s ² 4p ⁴	35 79,9 Br 4s ² 4p ⁵	36 83,8 Kr 4s ² 4p ⁶	
46 106,4 Pd 4d ¹⁰ 5s ⁰	47 107,9 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	48 112,4 Cd 4d ¹⁰ 5s ²	49 114,8 In 5s ² 5p ¹	50 118,7 Sn 5s ² 5p ²	51 121,7 Sb 5s ² 5p ³	52 127,6 Te 5s ² 5p ⁴	53 126,9 I 5s ² 5p ⁵	54 131,3 Xe 5s ² 5p ⁶	
78 195,1 Pt 5d ⁹ 6s ¹	79 197,0 Au 5d ¹⁰ 6s ¹	80 200,6 Hg 5d ¹⁰ 6s ²	81 204,4 Tl 6s ² 6p ¹	82 207,2 Pb 6s ² 6p ²	83 209,0 Bi 6s ² 6p ³	84 (209) Po 6s ² 6p ⁴	85 (210) At 6s ² 6p ⁵	86 (222) Rn 6s ² 6p ⁶	
110 (269) Ds Darmstadtium	111 (272) Unu Ununium	112 (277) Unb Ununbium		114 Unq Ununquadium		116 Unh Ununhexium		118 Uno Ununocium	

Chalcogènes Halogènes Gaz rares

Lanthanides							
64 157,2 Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 158,9 Tb 4f ⁹ 6s ²	66 162,5 Dy 4f ¹⁰ 6s ²	67 164,9 Ho 4f ¹¹ 6s ²	68 167,2 Er 4f ¹² 6s ²	69 168,9 Tm 4f ¹³ 6s ²	70 173,0 Yb 4f ¹⁴ 6s ²	71 174,9 Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Actinides							
56 (247) Cm 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 (247) Bk 5f ⁹ 7s ²	98 (251) Cf 5f ¹⁰ 7s ²	99 (252) Es 5f ¹¹ 7s ²	100 (257) Fm 5f ¹² 7s ²	101 (258) Md 5f ¹³ 7s ²	102 (259) No 5f ¹⁴ 7s ²	103 (260) Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²



Index

A

- Activité (expressions), 46
- Addition sur les alcènes
 - de l'eau, 300
 - des dihalogènes, 302
 - des halogénures d'hydrogène, 298
 - de HBr (radicalaire), 304
- Affinité d'une réaction chimique, 45
- Approximation d'Ellingham, 41, 169

C

- Capacité thermique molaire de réaction, 39
- Carbone asymétrique, 275
- Cémentation, 205
- Chiralité, 274
- Cinétique des réactions électrochimiques, 154
- Configuration absolue d'un carbone asymétrique, 275
- Conformations
 - de l'éthane, 273
 - du butane, 274
- Constante d'équilibre
 - expression générale, 47
 - influence de T, 47
- Corps pur
 - condition d'équilibre de deux phases, 19
 - diagramme d'état, 18
 - relation de Clapeyron, 19
- Corrosion
 - chimique, 238
 - électrochimique, 240
 - humide du fer, 238
 - par aération différentielle, 238
 - (protection contre la), 242
- Courbe $i = f(E)$
 - corrosion, 241
 - du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 159
 - courant de diffusion, 158
 - montage expérimental, 155
 - préparation du zinc, 207
 - présentation, 154
 - système lent, 157
 - système rapide, 156
 - tracés expérimentaux, 159
 - vagues successives, 162

- Courbes $i = f(E)$ de l'eau
 - influence de l'électrode, 161
 - mur du solvant, 160
- Critère d'évolution, 45

D

- Déplacement d'équilibre, 82
- Déplacement des équilibres
 - ajout d'un constituant actif, 91
 - ajout d'un constituant inerte, 90
 - influence de p , 90
 - influence de T, 89
- Diagramme E-pH
 - du cuivre, 129
 - du fer, 128
 - du solvant eau, 125
 - du zinc, 126
 - présentation, 123
 - utilisation, 204
- Diagrammes d'Ellingham
 - définition, 169
 - domaines d'existence, 172
 - tracé, 169
- Diastéréoisomères Z et E, 279
- Diastéréoisométrie (définition), 278
- Domaines d'existence et de prédominance, 123

E

- Effet Kharash-Mayo, 305
- Électrolyse
 - industrielle du zinc, 208
 - (préparation du zinc par), 207
 - surtensions anodique et cathodique, 206
- Électrozingage, 245
- Énantiomérie, 275
- Enthalpie libre
 - de réaction, 45
 - définition, 10
 - standard de réaction, 38
 - variation élémentaire, 11
- Enthalpie standard de réaction, 38
- Entropie
 - du corps pur, 38
 - standard de réaction, 38

Hidden page

Hidden page

Bréal, l'éditeur des prépas

En français

► L'épreuve littéraire



En un seul volume, une préparation complète et efficace à l'épreuve littéraire des concours des Grandes Écoles scientifiques, sur le thème au programme : résumé et analyse des œuvres au programme, étude synthétique du thème, méthodologie des épreuves, traitement d'images et d'autres textes en lien avec le thème.

► 20 dissertations analysées et corrigées



Vingt dissertations autour du thème au programme, complétées par une méthodologie générale illustrée. Chaque sujet comprend une analyse de l'énoncé, un plan détaillé, ainsi qu'un corrigé rédigé et de nombreux commentaires.

► Connaissance d'une œuvre



Les repères essentiels sur l'œuvre et son auteur, une analyse détaillée du texte et des principaux thèmes, des compléments utiles et des prolongements vers d'autres œuvres.

► La philothèque



Cette collection permet de comprendre les enjeux philosophiques de l'œuvre étudiée et les concepts qu'elle véhicule. Chaque ouvrage comprend des éléments de lecture et d'analyse de l'œuvre dans son ensemble, le texte intégral d'une partie de l'œuvre et différents outils (vocabulaire, notions, etc.).

En langues

► Journal'ease Vocabulaire, Journal'ease Exercices

Les 1300 mots nécessaires pour lire et comprendre la presse anglo-saxonne, ainsi que des exercices variés pour s'entraîner à utiliser le bon mot au bon moment, à l'oral comme à l'écrit. Des outils de travail efficaces pour préparer les concours et les examens.

Existe aussi en allemand (*Journ'allemand Vocabulaire et exercices*), en espagnol (*Journal'isimo Vocabulaire et exercices*) et en italien (*Journal'italien*).

► Fort en thème - Fort en version

Des exercices de thème et de version, de difficulté progressive, pour s'entraîner à ces deux techniques de la traduction.

Titres disponibles en anglais, allemand et espagnol.

Retrouvez toutes les informations nécessaires sur ces titres et d'autres ouvrages pour les prépas sur notre site : www.editions-breial.fr



**Titres disponibles en deuxième année
dans la filière PSI...**

En Mathématiques

Analyse PSI
Algèbre et géométrie PSI

En Physique

Optique MP-PC-PSI-PT
Électromagnétisme PC-PSI
Physique des ondes PC-PSI
Thermodynamique PC-PSI
Mécanique des fluides PC-PSI
Électrotechnique PSI
Électronique PSI

En Chimie

Chimie PSI

Livres d'exercices

Mathématiques PC-PSI
Physique PSI

LES NOUVEAUX Précis BRÉAL

Une collection tenant compte de vos besoins et de vos contraintes, conçue pour vous aider tout au long de l'année à préparer efficacement les concours.

- **Un cours complet et très clair**, illustré de nombreux exemples, pour comprendre et assimiler.
- **Des pages de méthode**, facilement mémorisables, pour acquérir les savoir-faire et les réflexes nécessaires.
- **De nombreux exercices corrigés**, variés et progressifs, pour s'entraîner régulièrement.

Les Nouveaux Précis Bréal sont la collection de référence pour réussir sa prépa et intégrer une grande école d'ingénieurs.

BRÉAL, L'ÉDITEUR DES PRÉPAS

Réf. : 210.0329
ISBN : 2 7495 0418 X
www.editions-breial.fr



Copyrighted material